



HAL
open science

Magnétisme et propriétés de transport de couches d'agrégats coeur-coquille Co/CoO

Georgiana Irina Groza

► **To cite this version:**

Georgiana Irina Groza. Magnétisme et propriétés de transport de couches d'agrégats coeur-coquille Co/CoO. Autre [cond-mat.other]. Université de Grenoble, 2012. Français. NNT : 2012GRENY020 . tel-00768030

HAL Id: tel-00768030

<https://theses.hal.science/tel-00768030v1>

Submitted on 20 Dec 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Physique / Nanophysique**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Georgiana Irina GROZA

Thèse dirigée par **Robert MOREL**

préparée au sein de l'**Institut Nanosciences et Cryogénie,**
CEA Grenoble
dans l'**École Doctorale de Physique Grenoble**

Magnétisme et propriétés de transport de couches d'agrégats cœur - coquille Co / CoO

Thèse soutenue publiquement le **5 juin 2012**,
devant le jury composé de :

Mme Véronique DUPUIS

Directeur de Recherche au LPMCN - Lyon, CNRS

Rapporteur

Mme Sylvie BÉGIN-COLIN

Professeure de l'université Louis Pasteur IPCMS – Strasbourg

Examinatrice

M. Julian CARREY

Maître de conférences à l'INSA, LPCNO – Toulouse

Rapporteur

M. Hervé COURTOIS

Professeur de l'université Joseph Fourier, Institut Néel – Grenoble

Président

M. Ariel BRENAC

Chercheur au CEA-Grenoble

Examineur



Remerciements

Don't bother just to be better than your contemporaries or predecessors. Try to be better than yourself.

William Faulkner

Je commence ce manuscrit par mes remerciements les plus sincères et les plus chaleureux à toutes les personnes qui m'ont aidé, soutenu, encouragé, découragé, conseillé, dissuadé, fait confiance, cru en moi, donné du temps, fait rire, fait douter et par-dessus tout m'ont accompagné dans ma découverte du monde de la recherche scientifique.

Cette thèse a été préparée au laboratoire Nanostructures et magnétisme de l'Institut nanosciences et cryogénie au CEA-Grenoble. Je remercie Robert MOREL et Ariel BRENAC de m'avoir proposé ce sujet et pour l'encadrement de ma thèse. Je les remercie pour les innombrables idées et corrections apportées au manuscrit.

Je remercie la Fondation Nanosciences qui a financé mon travail.

Je remercie les deux rapporteurs, Madame Véronique DUPUIS et Monsieur Julian CARREY, qui ont eu la gentillesse et la patience d'évaluer mon manuscrit en profondeur. Je voudrais aussi remercier Monsieur Hervé COURTOIS, qui a présidé le jury, Madame Sylvie BEGIN-COLIN pour avoir accepté d'examiner ce travail et Ariel BRENAC pour son aide précieuse et pour sa présence dans le jury.

J'aimerais du fond du cœur remercier Lucien, Laurent, Hanako et Matthieu qui on cru en moi et m'ont soutenu pour finir cette thèse. Je n'oublie pas Cyrille avec qui les longues heures de manip ont été très enrichissantes.

Je remercie tous mes collègues qui sont devenus très vite mes amis : Damien, Ing-Song, mon Louis, Abhi, Arpan, Piotr, Dai, Alexandre, Miryam et Céline. Je n'oublie pas les derniers arrivés : Murat, Williams, Carlos et Jérémie. Je remercie Andrei qui m'a aidé à venir en France.

Merci également à tous les autres membres du laboratoire : Alain, Jean-Philippe, Patrick (pour ton humour décapant) et Stéphane.

Je tiens aussi à remercier toutes les personnes qui m'ont aidé à l'INAC. Je pense en particulier à: Jean-François JACQUOT, Stéphanie POUGET, Carmelo CASTAGNA et Cécile BLANC.

J'adresse le plus grand merci à ma famille (mes parents et mon frère) et à mon copain Ervin qui m'ont soutenu durant toutes ces années et sans lesquels je n'aurais pas pu aller au bout de mes projets.

Merci à tous !

Table des matières

INTRODUCTION	1
1. PROPRIETES DE TRANSPORT DES MATERIAUX GRANULAIRES	3
1.1 Introduction	3
1.2 Résistivité	4
1.2.1 Dépendance en température.....	4
1.2.2 Critère de Ioffe-Regel, corrélation de Mooij	5
1.2.3 Résistivité dans les matériaux granulaires	6
1.3 Magnétorésistance	8
1.3.1 Magnétorésistance anisotrope (AMR)	9
1.3.2 Magnétorésistance géante (GMR)	9
1.3.3 Magnétorésistance tunnel (TMR)	11
1.3.4 Magnétorésistance dans les matériaux granulaires	11
1.3.5 Résultats expérimentaux : résistivité et magnétorésistance	13
1.4 Effet Hall	15
1.4.1 Définition.....	15
1.4.2 Effet Hall dans les ferromagnétiques.....	16
1.4.3 Effet Hall dans les matériaux granulaires	17
1.5 Corrélations magnétiques	19
2. SYNTHESE DES AGREGATS ET METHODES DE CARACTERISATION	23
2.1 Bâti de dépôt d'agrégats	23
2.1.1 Introduction	23
2.1.2 Description du bâti.....	23
2.1.3 Source d'agrégats	24
2.1.4 Dépôt	25
2.1.5 Spectromètre à temps de vol.....	26
2.2 Formation et structure des agrégats	29
2.2.1 Formation des agrégats.....	29
2.2.2 Théorie de la nucléation homogène	30

2.2.3	Mesure des paramètres de la source.....	31
2.2.4	Croissance.....	33
2.2.5	Croissance par adjonction d'atomes	34
2.2.6	Résultats du modèle	35
2.2.7	Structure des agrégats – agrégats de cobalt.....	36
2.2.8	Agrégats cœur-coquille Co/CoO.....	37
2.2.9	Oxydation du cobalt.....	37
2.2.10	Oxydation des agrégats	38
2.3	Magnétisme des agrégats.....	39
2.3.1	Magnétisme des agrégats de cobalt.....	39
2.3.2	Superparamagnétisme	40
2.3.3	Couplage d'échange dans les agrégats cœur-coquille Co/CoO.....	41
2.4	Description des échantillons réalisés	47
2.4.1	Dépôts.....	47
2.4.2	Contacts électriques macroscopiques.....	49
2.4.3	Échantillons lithographiés.....	50
	Lithographie optique.....	50
	Lithographie électronique.....	51
2.5	Mesures d'aimantation.....	52
2.5.1	SQUID	52
2.5.2	Méthode de mesure	52
	Mesure en fonction du champ magnétique $M(H)$	52
	Mesure en fonction de la température $M(T)$	55
2.6	Mesures de transport	56
2.6.1	Cryostat.....	56
2.6.2	Types de mesures.....	57
	Mesures en fonction du champ magnétique $R(H)$	57
	Mesures en fonction de la température $R(T)$	58
	Conclusions du chapitre.....	58
3.	RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	59
3.1	Résistivité.....	59
3.1.1	Introduction.....	59
3.1.2	Variation de résistivité en fonction de la température.....	60
	Caractéristiques générales	60
	Variation en fonction de T	61

Échantillons très oxydés	63
3.1.3 Discussion.....	63
3.2 Propriétés magnétiques des nanoparticules ferromagnétiques- antiferromagnétiques (cœur-coquille)	64
3.2.1 Couplage d'échange	64
3.2.2 Dépendance en fonction de la température des champs d'échange et coercitif	65
3.2.3 Dépendance en fonction de la taille de particule des champs d'échange et coercitif.	68
3.2.4 Décalage sur la verticale de la courbe d'hystérésis.....	69
3.2.5 Aimantation à saturation.....	69
3.2.6 Superparamagnétisme.....	71
3.2.7 Effet de traînage.....	76
3.2.8 Agrégats de cobalt dans une matrice métallique (14% Co-86% Ag).....	78
3.2.9 Discussion.....	78
3.3 Magnétorésistance (MR).....	79
3.3.1 Introduction	79
3.3.2 Mesures selon différentes configurations	80
3.3.3 Variation en fonction de la composition	81
3.3.4 Comparaison entre MR et aimantation	81
3.4 Corrélations magnétiques, magnétorésistance à haut champ.....	83
3.4.1 Corrélations	83
3.4.2 Magnétorésistance à haut champ	85
3.5 Effet Hall	87
4. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....	91
BIBLIOGRAPHIE	93
ANNEXES	97

Introduction

L'électronique de spin est un domaine nouveau de la physique du solide qui étudie les propriétés de transport de charge et les propriétés liées à la présence de spins sur les porteurs de charges. Avec des configurations magnétiques particulières et grâce aux propriétés de transport dépendant du spin il est possible de contrôler les résistances électriques. L'inverse est valable aussi : il est possible de contrôler une configuration magnétique particulière avec des courants de spins d'intensité suffisante.

L'étude des nanoparticules est intéressante à cause de leurs propriétés magnétiques et de transport, propriétés différentes de celles des matériaux massifs. Ces caractéristiques particulières résultent de l'interaction entre les propriétés intrinsèques dues à la dimension finie des nanoparticules et les effets collectifs dus aux diverses interactions entre particules. Une conséquence directe de la dimension finie est le superparamagnétisme qui est un inconvénient pour les applications à l'enregistrement magnétique car il introduit une déstabilisation thermique.

Le travail présenté dans cette thèse concerne le transport électronique dans des couches d'agrégats de cobalt oxydés. Ce thème de recherche recouvre deux branches de la physique du solide : les phénomènes de transport et le ferromagnétisme. D'autre part il y a une technologie de plus en plus indispensable à l'électronique de spin : la lithographie. Il faut pouvoir fabriquer des échantillons de dimensions micrométriques ou nanométriques, les contacter et les mesurer en sans les perturber.

L'objectif principal de cette thèse est d'étudier les propriétés de transport d'assemblées d'agrégats dispersés en matrice. Lorsque la densité de courant est suffisamment forte, sous l'effet du couple exercé par les électrons sur l'aimantation des particules les orientations relatives de l'aimantation de particules voisines sont modifiées. L'utilisation d'agrégats cœur-coquille ou d'agrégats ancrés par anisotropie d'échange permet d'imaginer des structures où les aimantations ne sont pas désordonnées en champ nul à température ambiante. Par exemple, si on considère une couche mélangeant agrégats cobalt et agrégats cobalt/cobalt oxyde, on peut espérer une magnétorésistance qui dépend fortement de l'orientation du champ appliqué par rapport à la direction de l'échange.

L'intérêt pour les propriétés de transport des systèmes à base d'agrégats ferromagnétiques a d'ailleurs été renouvelé par l'observation d'une magnétorésistance de 400% à fort champ dans un alliage granulaire $\text{Co}_{18}\text{Ag}_{82}$ [Che06]. Cet effet est observé à forte densité de courant, estimée à 10^8 A/cm². Selon l'hypothèse formulée par les auteurs, la forte densité de courant polarisé stabilise, à fort champ, une configuration où une partie des aimantations des particules les plus petites est antiparallèle au champ appliqué. La configuration des aimantations est alors localement antiferromagnétique malgré la présence du champ.

D'ailleurs, l'effet d'une très forte densité de courant sur le matériau antiferromagnétique ont été constatés : dans des spins valves il a été observé que le courant polarisé modifiait [Wei07], voire renversait [Tan07] le champ de couplage entre l'antiferromagnétique et la couche ferromagnétique au contact. Ces travaux font suite à une étude théorique [Nun06] où il a été suggéré que l'antiferromagnétique pouvait se retourner sous l'effet d'un courant polarisé à des densités de courant de l'ordre de 10^5 A/cm², alors que dans les nanostructures ferromagnétiques les densités de courant nécessaires au retournement de l'aimantation sont plutôt de 10^{10} A/cm².

Ce manuscrit se divise en quatre chapitres.

Dans le premier nous présenterons les propriétés de transport des matériaux granulaires

et les résultats publiés dans la littérature pendant ces dernières années.

Le deuxième chapitre est divisé en six sous-chapitres. Les deux premiers sont consacrés à la méthode de préparation et à l'étude de la formation des agrégats. Les deux sous-chapitres suivants introduisent le magnétisme des agrégats et la présentation des échantillons obtenus. Enfin, la fin du chapitre est dédiée aux méthodes d'analyse de nos échantillons et à la description des appareils utilisés.

Les résultats magnétiques et de transport obtenus sont présentés dans le troisième chapitre. Nous concentrerons notre attention sur le couplage d'échange, sur le superparamagnétisme et sur l'effet de traînage mais aussi sur leur dépendance en fonction de la température, du champ et du pourcentage de cobalt. Les propriétés de transport étudiées sont la résistivité, la magnétorésistance et l'effet Hall. L'interprétation des résultats, ainsi que l'étude combinée des propriétés magnétiques et de transport sont présentées dans ce chapitre.

La fin du manuscrit est consacrée aux conclusions et aux perspectives.

1. Propriétés de transport des matériaux granulaires

1.1 Introduction

L'étude systématique des systèmes à base de particules métalliques dans une matrice diélectrique débute réellement avec, d'une part, l'étude des propriétés électriques de gouttelettes métalliques obtenues par dépôt atomique sur surface [Neu62] et, d'autre part, par l'étude d'alliages massifs métal-céramique [Abe75]. Dans le premier cas, des mesures de transport sur des films de particules d'or évaporées sur NaCl ont permis de mettre en évidence le phénomène de blocage de Coulomb. Quant aux alliages métal-céramique – les Cermets – ils ont d'abord et avant tout été développés pour l'industrie aéronautique, l'objectif étant d'obtenir une bonne résistance thermique et une certaine plasticité pour une utilisation dans les réacteurs. Les propriétés électriques de ces matériaux ont cependant rapidement été exploitées pour la fabrication de résistances électriques.

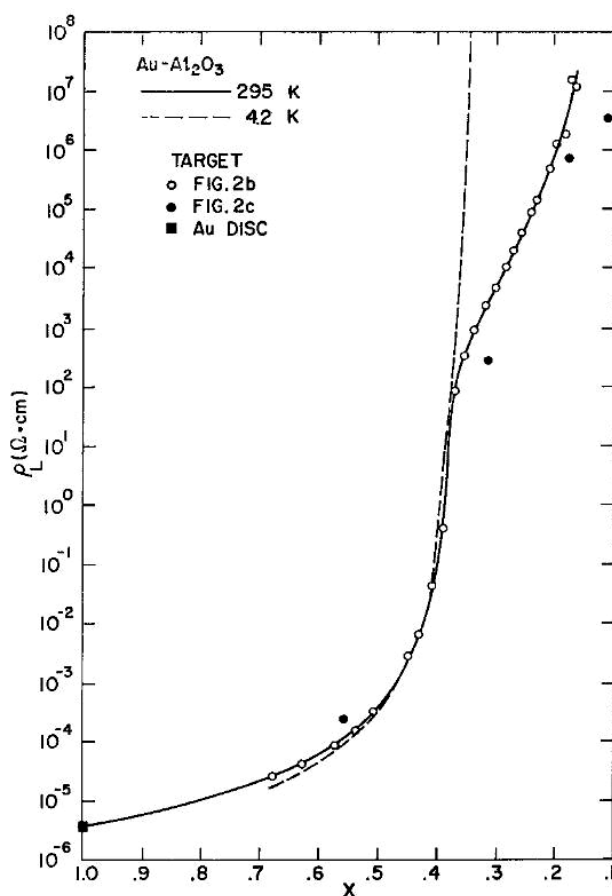


Fig. 1.1. Résistivité en fonction du contenu Au dans des alliages granulaires Au-Al₂O₃ [Abe75].

De façon générale les propriétés de transport de ces matériaux varient énormément en fonction de la taille des particules et de la proportion relative métal/isolant. Notamment la résistivité électrique, qui peut varier de 13 ordres de grandeur comme le montre la figure 1.1 pour l'alliage Au_x(Al₂O₃)_(1-x) [Abe75]. Dans le régime métallique, lorsque le contenu métallique est élevé mais que la taille des particules est comparable au libre parcours moyen électronique mais que celles-ci forment un réseau continu, les propriétés de transport sont modifiées par les phénomènes de diffusion et la présence de nombreux joints de grains. Pour l'alliage Au_x(Al₂O₃)_(1-x) le régime métallique couvre la plage de concentration $0.5 < x \leq 1.0$, avec de résistivités qui varient de quelques $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ à $10^2 \mu\Omega \cdot \text{cm}$. Dans le régime intermédiaire les

inclusions isolantes sont assez nombreuses pour former un réseau continu alors que les particules métalliques sont, pour leur part, graduellement isolées les unes des autres. On observe alors une faible variation de la résistivité en fonction de la température et, souvent, l'apparition d'un minimum de résistivité à une température intermédiaire. Les mécanismes de transport sont ceux rencontrés dans un alliage amorphe ou désordonné et font appel à la localisation faible et au phénomène de percolation. Dans ce régime la variation de la résistivité en fonction de la concentration est beaucoup plus rapide. Toujours dans l'alliage $\text{Au}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(1-x)}$, le régime intermédiaire se situe dans la plage de concentration $0.38 < x < 0.5$, avec des résistivités qui varient de quelques 10^2 à $10^7 \mu\Omega\cdot\text{cm}$. Finalement, dans le régime diélectrique (ou régime tunnel), les particules sont isolées et le transport se fait alors par saut tunnel entre agrégats métalliques, ou alors par saut via les impuretés de l'isolant. On observe dans ce régime une très forte décroissance de la résistivité en fonction de la température, le plus souvent exponentielle, qui peut atteindre plusieurs ordres de grandeurs. Ce régime correspond dans le système $\text{Au}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(1-x)}$ aux alliages avec $x < 0.38$ avec des résistivités dépassant rapidement les $10^{14} \mu\Omega\cdot\text{cm}$. Nous allons dans les sections suivantes décrire quelques propriétés liées au transport électronique dans ces matériaux, qui permettront de mieux comprendre le comportement observé dans nos couches minces d'agrégats cœur-coquille.

1.2 Résistivité

Dans la formulation de Drude-Sommerfeld la conductivité σ d'un métal est donnée par la relation [Kit76]

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}, \quad 1.$$

où n est la densité électronique, e et m sont la charge et la masse de l'électron et τ est le taux de collision des électrons sur les défauts. Le taux de collisions est en réalité une quantité complexe qui peut combiner plusieurs contributions – diffusion sur les impuretés, interaction avec les phonons, les magnons etc. – et il est associé au libre parcours moyen, qui décrit la distance moyenne parcourue par un électron entre deux collisions.

Si on considère une vitesse caractéristique v_0 pour les électrons on écrira

$$\lambda = v_0\tau. \quad 2.$$

Dans le modèle de Sommerfeld la distribution des vitesses est celle d'électrons obéissant à la statistique de Fermi-Dirac. La vitesse caractéristique est la vitesse de Fermi v_F , qui dans ce cas particulier dépend de la seule densité électronique n ,

$$v_F = \frac{\hbar}{m} (3\pi^2 n)^{1/3}, \quad 3.$$

$$\lambda = v_F\tau.$$

Bien que la structure de bande du matériau ait généralement un effet déterminant sur les propriétés de transport, elle n'est pas prise en compte par ce modèle simple. Cependant, cette formulation permet d'estimer le libre parcours moyen en fonction de la résistivité ρ

$$\lambda = \frac{1}{\rho} \frac{\hbar}{m} \left(\frac{3\pi^2}{n} \right)^{1/3}. \quad 4.$$

1.2.1 Dépendance en température

Quels que soient le matériau ou le système considérés les mécanismes contribuant à la résistivité sont toujours multiples. Lorsqu'ils sont indépendants on peut sommer les contributions en utilisant la règle de Matthiessen :

$$\rho = \rho_1 + \rho_2 + \rho_3 \dots \quad 5.$$

Selon cette même règle la variation en température de la résistivité est la somme de l'évolution de chaque contribution. Par exemple :

- La résistivité due aux phonons entraîne, selon la théorie de Debye, une variation en $\rho \propto T^5$ à basse température et en $\rho \propto T$ à plus haute température ;
- La résistivité due aux magnons entraîne à très basse température, typiquement sous 20 K, une variation en $\rho \propto T^2$. À plus haute température la variation est plus complexe, mais la contribution magnétique semble négligeable devant la contribution due aux phonons, qui la masque [Goo63].

La résistivité en fonction de la température pour le cobalt massif est présentée sur la figure 1.2 [Iss84].

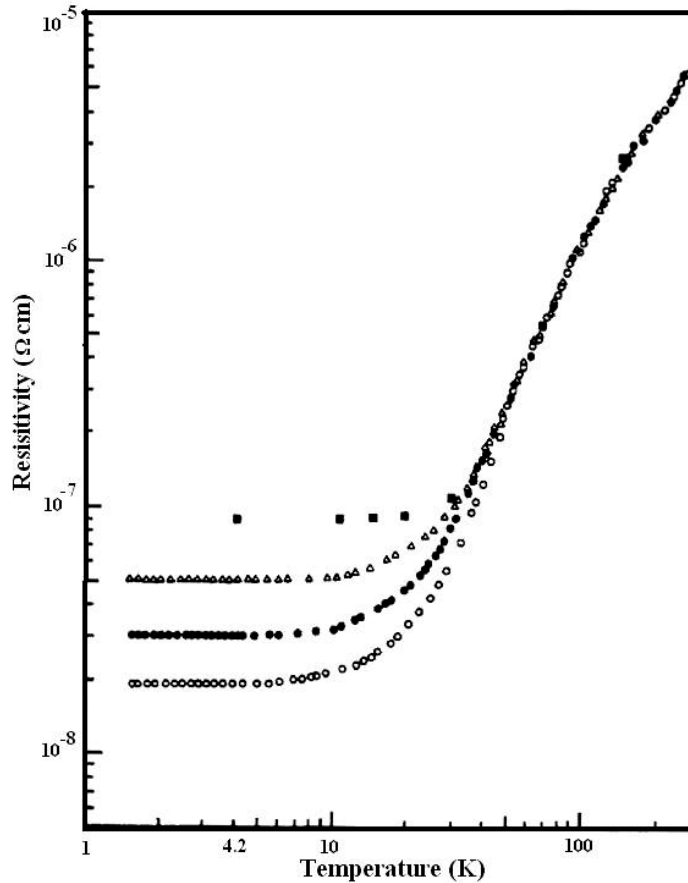


Fig. 1.2. Résistivité en fonction de la température du cobalt [Iss84].

Les différentes courbes correspondent à différents échantillons. La variation de la valeur à très basse température dépend de la quantité de défauts, variable d'un échantillon à l'autre. Par contre au dessus de 40 K, où domine la résistivité dues aux phonons, l'allure des courbes est semblable dans tous les cas. Pour indication, si on calcule le libre parcours moyen selon le modèle présenté précédemment on trouve $\lambda = 6$ nm à 300 K et $\lambda = 600$ nm à basse température.

1.2.2 Critère de Ioffe-Regel, corrélation de Mooij

Avec le modèle de Drude-Sommerfeld la conductivité ne repose que sur deux paramètres associés, le libre parcours moyen λ et le temps de relaxation $\tau = l/v_F$. Une limite

assez évidente à cette description est celle où le libre parcours moyen devient comparable à la distance interatomique a . Cette notion de valeur limite $\lambda \propto a$ est connue sous le nom de critère de Ioffe-Regel [Iof60,Gur81]. Lorsque $\lambda \approx a$, on attend une saturation de la résistivité à une certaine valeur ρ_{sat} . Plusieurs valeurs ont été suggérées pour ρ_{sat} , Mott proposant par exemple [Gur81]

$$\rho_{\text{sat}} = \frac{3\hbar a}{e^2} \approx 4 \times 10^2 \mu\Omega\text{cm}. \quad 6.$$

Une autre manifestation liée à l'augmentation de la résistivité est observée dans les métaux amorphes et les alliages désordonnés. Si on considère le coefficient $\alpha \equiv (\Delta\rho/\rho)/\Delta T$, le coefficient de résistivité entre les basses températures et l'ambiante, on note que dans les systèmes peu résistifs α est positif (la résistivité augmente avec la température) mais, lorsque la résistivité est supérieure à une centaine de $\mu\Omega\text{cm}$, α est négatif. Au voisinage de cette valeur l'ordre de grandeur de α est de quelques 10^{-4} K^{-1} . Ce comportement – la corrélation de Mooij [Moo73] – est très largement observé dans les alliages métalliques amorphes et s'accompagne souvent un minimum de la résistivité à une température intermédiaire lorsque α est proche de zéro. L'origine de ce phénomène n'est pas entièrement élucidée mais l'existence d'une valeur critique de résistivité ρ_c au-delà de laquelle α est négatif peut être associée aux effets de localisation faible (décrits plus bas). Considérant la correction quantique à la conductivité, on trouve [Tsu86]

$$\rho_c = \rho(0) \left[1 - \frac{3}{(k_F \ell_e)^2} + \frac{6.75}{(k_F \ell_e)^4} \right], \quad 7.$$

avec $\rho(0) = 3\pi^2 \hbar / e^2 k_F^2 \ell_e$ et ℓ_e le libre parcours moyen élastique.

Selon cette analyse, la résistivité critique autour de $150 \mu\Omega\text{cm}$ observée à la figure 1.3 résulte du fait que quasiment tous ces systèmes sont des alliages désordonnés – mais cristallins – qui de ce fait ont une valeur similaire de $k_F \ell_e$. Si on considère des systèmes métalliques plus résistifs où le libre parcours moyen s'approche du critère de Ioffe-Regel, la valeur de ρ_c peut atteindre $500 \mu\Omega\text{cm}$, voire plus dans des systèmes semi-conducteurs.

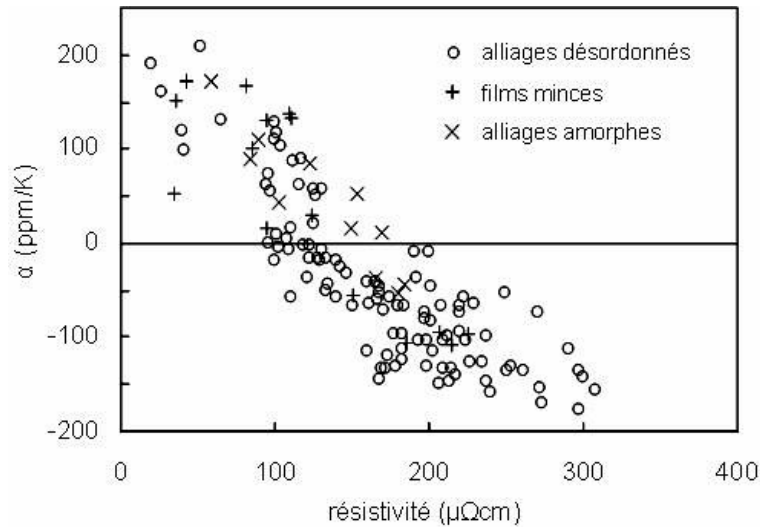


Fig. 1.3. Coefficient de température de la résistance en fonction de la résistivité pour différents systèmes métalliques (d'après [Moo73]).

1.2.3 Résistivité dans les matériaux granulaires

Comparant la valeur de ρ_{sat} et les valeurs de résistivité pour les alliages Au- Al_2O_3

présentées à la figure 1.1, on constate que les alliages granulaires s'écartent très rapidement du domaine de validité du modèle de Drude-Sommerfeld. La description du transport électronique dans un milieu désordonné est relativement complexe et nécessite la prise en compte de plusieurs phénomènes physiques qu'il n'est pas toujours facile de modéliser ou d'identifier dans un matériau donné.

Une des propriétés les plus caractéristiques des métaux désordonnés est la localisation faible, ou localisation d'Anderson. Lorsque le libre parcours moyen est court, que le mouvement des électrons est diffusif et que les processus de diffusion sont élastiques (donc à basse température), la mobilité des électrons est réduite à cause de l'interférence constructive des trajectoires rétrodiffusées [And58, Ber84]. Lorsque la température augmente la diffusion inélastique diminue les effets de localisation et, les électrons pouvant à nouveau participer à la conduction, la résistivité diminue. Au dessus d'une certaine température la variation de résistivité en fonction de la température retrouve un caractère normal et croît. La résistivité des systèmes granulaires où les effets de localisation sont présents possède donc un minimum à une certaine température, le plus souvent entre 10 et 100 K. La description de ce régime est complexe, surtout si on considère qu'en plus de la localisation faible, des effets de corrélation électronique peuvent aussi se manifester par un minimum de résistivité dans les systèmes 2D [Alt80]. Ces effets ont surtout été étudiés dans les alliages désordonnés [Ber84], mais quelques travaux plus récents étendent l'étude aux alliages granulaires [Bia05, Bla06]. On retiendra cependant qu'une des manifestations les plus fréquentes est la dépendance logarithmique de la résistivité en dessous du minimum, tel qu'illustré à la figure 1.4 pour une couche mince de cuivre de 12 nm d'épaisseur [Dri80].

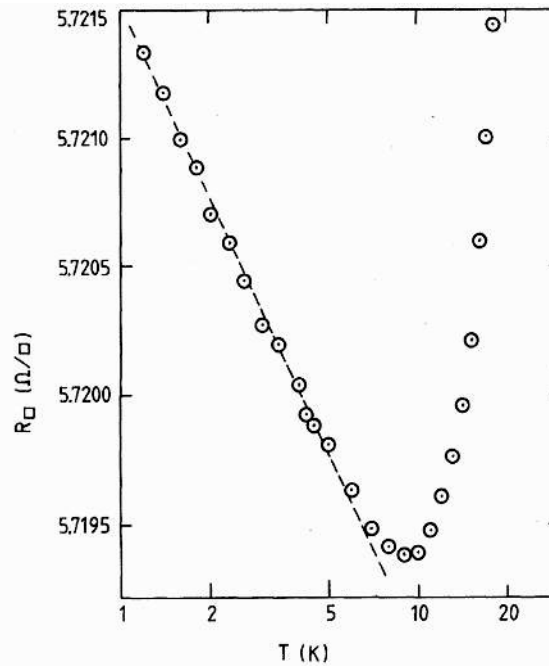


Fig. 1.4. Résistivité du cuivre en fonction de la température [Dri80].

En régime diélectrique où les agrégats métalliques sont isolés dans la matrice isolante la conduction procède par effet tunnel entre les particules [She92]. Dans le modèle de Mott [Mot68] pour la conduction par saut, le transport électronique résulte à la fois de l'activation thermique et du saut tunnel, en présence de blocage de Coulomb. On écrit alors pour la conductance G_{ij} entre deux particules i et j

$$G_{ij} = G_0 \exp\left(-2\chi S_{ij} - \frac{E_{ij}}{k_B T}\right), \quad 8.$$

où χ est le paramètre WKB pour le saut tunnel, S_{ij} est la distance entre les particules et E_{ij}

l'énergie de charge. Le calcul de la conductance repose sur certaines hypothèses sur les corrélations entre les G_{ij} d'agrégats voisins. Par exemple, si un agrégat est trop petit son énergie de charge devient trop grande et il ne participe pas à la conduction puisque tous les G_{ij} , G_{ik} , G_{il} ... reliant cet agrégat aux agrégats voisins deviennent nuls. Utilisant ensuite la théorie de la percolation pour caractériser l'apparition d'un chemin de conduction dans le système d'agrégats, Mott trouve pour le régime dit de « hopping »

$$\sigma(T) = \sigma_0 e^{-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}}. \quad 9.$$

Un résultat différent est obtenu par Abeles en considérant cette fois que localement dans le matériau granulaire le rapport S/d est constant, avec d le diamètre de l'agrégat, et donc que le produit $S \cdot E$ est constant [She73]. Cette hypothèse repose sur l'observation au microscope de la structure d'alliages obtenus par co-dépôt et précipitation. On trouve alors pour un mécanisme de transport tunnel

$$\sigma(T) = \sigma_0 e^{-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/2}}. \quad 10.$$

Dans la littérature la plupart des résultats indiquent une dépendance en $T^{-1/2}$, conforme au modèle de transport tunnel (Ni-SiO₂, Pt-SiO₂ et Au-Al₂O₃ [Abe76], Ni-SiO₂ [Kum10]). Par contre certains résultats théoriques prévoient un passage d'un comportement de type Mott à basse température à un régime de type Abeles [She73], ce qui est observé dans Au-SiO₂ au-delà de 25 K [McA84]. Mentionnons encore un résultat dans l'alliage Co-SiO₂ où la résistivité varie selon $T^{-0.4}$ [Den03].

Un modèle semblable à ceux de Mott et Peng a aussi été développé pour décrire la conductivité d'agrégats posés sur une surface [Neu62]. Ce modèle considère le saut tunnel, prenant en compte l'énergie de charge, de porteurs activés thermiquement et suppose une distance unique et une taille unique pour les agrégats. Avec ces hypothèses on trouve

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_c}{k_B T}\right). \quad 11.$$

Avec, pour l'énergie de charge

$$E_c = \frac{e^2}{2\pi\epsilon\epsilon_0 d} \left(\frac{t}{d/2+t}\right), \quad 12.$$

où d est le diamètre des particules et t la distance les séparant.

Une particularité de ce modèle est que, bien qu'il s'applique au régime diélectrique, avec des chutes de résistivité de plusieurs ordres de grandeur entre les basses températures et l'ambiante, la résistivité reste ohmique. Ce type de comportement n'est pas souvent observé, mais il a cependant été rapporté dans des agrégats Co/CoO en régime diélectrique [Pen99].

1.3 Magnétorésistance

La magnétorésistance désigne la variation de résistivité en fonction du champ magnétique. Si $\Delta\rho(H)$ représente la variation absolue de résistivité, on exprime la magnétorésistance MR par le rapport

$$\text{MR} = \frac{\Delta\rho(H)}{\rho}. \quad 13.$$

Dans le cas le plus simple la magnétorésistance traduit l'effet de la force de Lorentz sur les porteurs. Dans les métaux ceci entraîne une augmentation de la résistivité sous champ appliqué, qui dépend du nombre d'électrons de valence et de la structure de bande. Cet effet a

été découvert en 1857 par Lord Kelvin et il a donné lieu à de nombreuses applications comme capteurs de champ magnétique. Les découvertes en 1975 de la magnétorésistance tunnel par Jullière [Jul75] et, surtout, de la magnétorésistance géante en 1988 par Fert et Grünberg [Bai88, Gru88] ont marqué une véritable révolution puisqu'elles ont donné naissance à la spintronique. Une des premières applications pratiques fut la tête de lecture IBM intégrée au disque dur de 25 gigaoctets (Deskstar 25 GP), le premier avec une telle capacité, où un capteur à magnétorésistance géante remplace le capteur magnétorésistif normal, en permalloy, utilisé jusque là.

La magnétorésistance est une propriété intrinsèque d'un matériau. Cependant les effets les plus spectaculaires sont observés dans les nanostructures, lorsque les dimensions sont inférieures aux longueurs caractéristiques propres au transport électronique tel que le libre parcours moyen ou la longueur de diffusion de spin. Dans les sections suivantes nous allons décrire brièvement quelques unes des manifestations de la magnétorésistance.

1.3.1 Magnétorésistance anisotrope (AMR)

Dans un matériau ferromagnétique l'interaction spin-orbite induit une contribution supplémentaire à la magnétorésistance. Cette contribution anisotrope, dite AMR, dépend de l'orientation relative du courant et de l'aimantation [McG75]. En dessous du champ de saturation on observe une augmentation de la résistivité lorsque le champ appliqué est parallèle au courant – c'est la magnétorésistance longitudinale $\rho_{//}$ – et une diminution lorsque le champ appliqué est perpendiculaire au courant – c'est la magnétorésistance perpendiculaire ρ_{\perp} . Au-delà du champ de saturation la magnétorésistance est parfois parabolique, le plus souvent positive, et à peu près isotrope quelle que soit l'orientation relative du champ et du courant. C'est la magnétorésistance « normale » due à la force de Lorentz. La valeur de l'AMR observée dans le cobalt atteint 4.6% à basse température, ce qui est une valeur typique pour un métal de transition [Fre90].

1.3.2 Magnétorésistance géante (GMR)

Les premières observations de la magnétorésistance géante ont été réalisées dans des multicouches Fe/Cr où, pour de faibles épaisseurs de chrome, il existe un couplage antiferromagnétique entre les couches de fer [Gru88, Bai88]. En l'absence de champ magnétique appliqué, sous l'effet du couplage, les aimantations des couches de fer successives sont antiparallèles. À fort champ les aimantations sont parallèles et la résistivité mesurée en injectant un courant dans le plan des couches (configuration « in-plane » ou CIP) chute de 40%. Des effets encore plus importants sont mesurés lorsque le courant est injecté dans un pilier (configuration perpendiculaire au plan ou CPP), dus aux effets d'accumulation de spins aux interfaces.

La GMR traduit le fait que dans un matériau ferromagnétique les électrons de spin up et les électrons de spin down constituent deux canaux de conduction parallèles (Fig. 1.5). Ceci constitue le modèle à deux courants, imaginé par Mott [Mot36] pour expliquer l'écart à la règle de Matthiessen (où les canaux de résistivité sont en série) observée dans les alliages magnétiques. Une condition supplémentaire pour l'apparition de la GMR est que le libre parcours moyen pour un électron de spin donné doit être différent selon que son orientation est la même que l'aimantation de la couche qu'il traverse, ou non. Si on appelle ρ^+ la résistivité dans un canal de spin lorsque celui-ci est parallèle à l'aimantation (électron majoritaire) et ρ^- la résistivité lorsqu'il est antiparallèle (électron minoritaire), l'application de la règle de Matthiessen (qui s'applique lorsque l'on considère un seul canal de spin) d'un canal permet d'écrire, dans le cas où les aimantations des couches sont antiparallèles (AP)

$$\rho_{AP} = \frac{\rho^+ + \rho^-}{2}. \quad 14.$$

De même lorsque les aimantations des couches sont parallèles (P)

$$\rho_P = \frac{2\rho^+\rho^-}{\rho^+ + \rho^-}. \quad 15.$$

De là on calcule pour la GMR

$$\text{GMR} = \frac{\rho_{AP} - \rho_P}{\rho_P} = \frac{(\rho^+ - \rho^-)^2}{4\rho^+\rho^-}. \quad 16.$$

Si encore on introduit le paramètre d'asymétrie de spin $\alpha = \rho^+ / \rho^-$, on écrit

$$\text{GMR} = \frac{(\alpha - 1)^2}{4\alpha}. \quad 17.$$

Des mesures dans des multicouches à base de cobalt indiquent un libre parcours moyen de 5.5 nm pour les électrons majoritaires et de 0.6 nm pour les électrons minoritaires, soit un α de 9 et une GMR attendue de 180% [Gur93], la valeur la plus élevée mesurée dans des multicouches CoCu à basse température étant de 120% [Par91].

En pratique la magnétorésistance est observée dans tous les systèmes où : 1) les électrons de spin up et de spin down constituent deux canaux de conduction séparés ; 2) la longueur de variation des directions d'aimantations est plus courte que la longueur de diffusion de spin. L'effet a été étudié de façon intensive dans les multicouches magnétiques, mais aussi dans des parois de domaines [Gre96] et dans des matériaux granulaires, comme on le présentera plus loin.

Il est aussi important de préciser que, de façon générale, la GMR présente deux caractéristiques qui la distinguent de l'AMR. D'une part elle ne dépend pas de l'orientation relative du champ et du courant, seule comptant l'orientation relative des aimantations des couches et d'autre part elle est presque toujours négative. Ces deux propriétés sont souvent utilisées pour identifier la GMR dans des systèmes où elle pourrait coexister avec l'AMR.

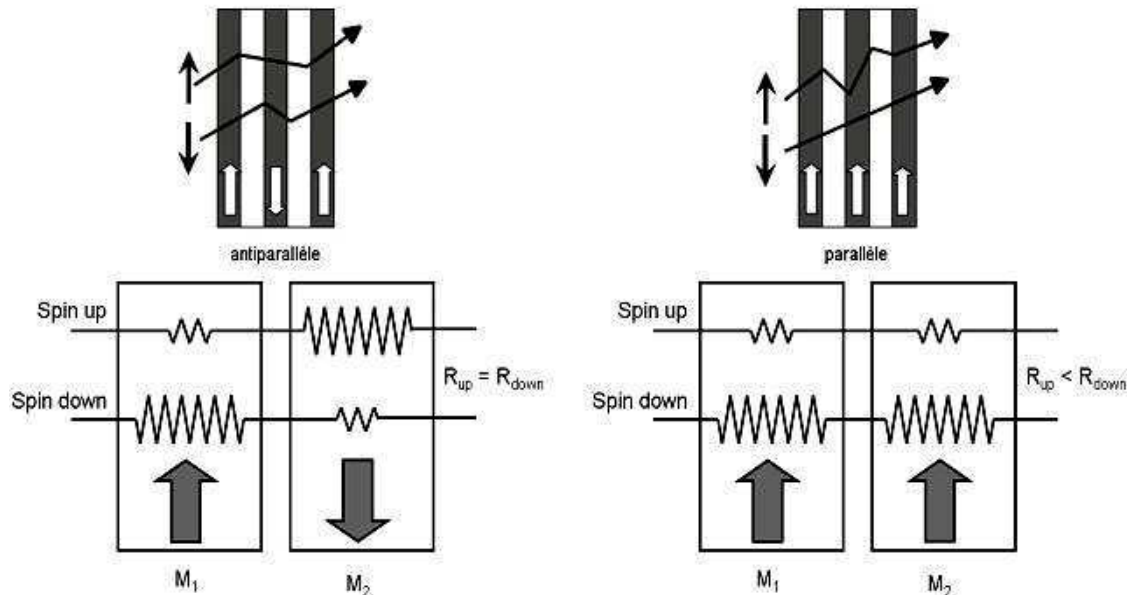


Fig. 1.5. En haut : trajectoires des électrons up et down dans une multicouche magnétique en configuration antiparallèle (gauche) et parallèle (droite). La faible diffusion des électrons majoritaires dans la configuration parallèle entraîne la baisse de résistivité.

En bas : circuit équivalent dans le modèle à deux courants.

1.3.3 Magnétorésistance tunnel (TMR)

La magnétorésistance tunnel (TMR) est un effet analogue à la GMR, mettant en jeu le transport tunnel d'électrons polarisés à travers une barrière isolante. Si on considère une tricoche où deux électrodes ferromagnétiques sont séparées par une barrière isolante, le transport s'effectue par saut tunnel. Tout comme dans le cas de la GMR on remarque une forte magnétorésistance lorsque l'orientation relative des électrodes varie. La TMR résulte d'une différence dans la probabilité de saut tunnel des deux directions de spins (Fig. 1.6). Si on introduit la polarisation magnétique P définie en considérant les densités d'états au niveau de Fermi $D(E_F)$ pour chaque direction de spin

$$P = \frac{D_{\uparrow}(E_F) - D_{\downarrow}(E_F)}{D_{\uparrow}(E_F) + D_{\downarrow}(E_F)}, \quad 18.$$

la TMR, qui est définie de la même façon que la GMR, s'exprime en fonction des polarisations P_1 et P_2 des deux électrodes [Jul75]

$$\text{TMR} = \frac{2P_1P_2}{1 - P_1P_2}. \quad 19.$$

Cette description néglige plusieurs effets, notamment le fait que selon la nature de la barrière la probabilité de saut tunnel peut dépendre du spin indépendamment de la densité d'état. D'autre part, la polarisation des électrodes n'est pas forcément celle du matériau massif mais dépend beaucoup de la structure électronique à l'interface avec l'isolant. Une valeur caractéristique pour la polarisation du cobalt est de l'ordre de 40%, pour une TMR attendue aussi de l'ordre de 40% [Mon00].

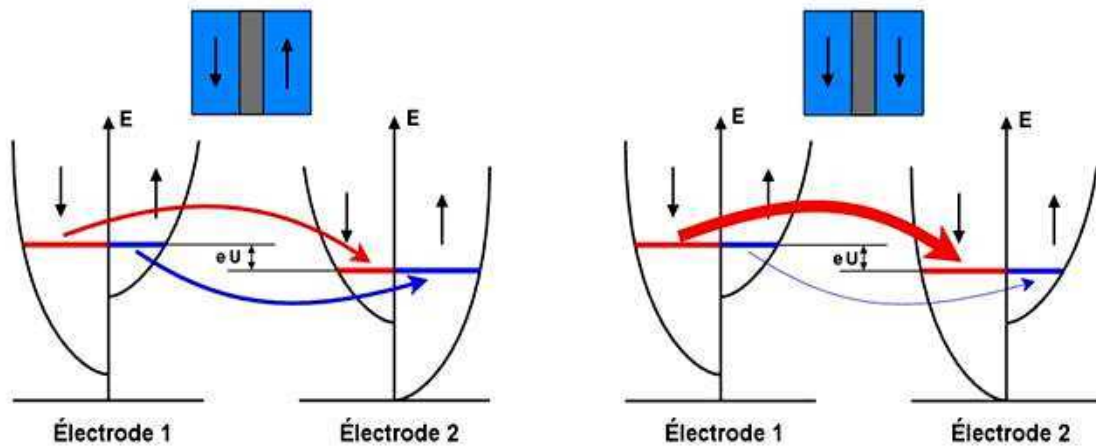


Fig. 1.6. Schéma de principe de la TMR. À gauche : aimantations des électrodes sont antiparallèles. La probabilité de saut tunnel pour un spin donné, qui dépend des densités d'états sur les deux électrodes, est la même pour les deux canaux de spins. À droite : aimantations des électrodes sont parallèles. Les densités d'états sur les électrodes de départ et d'arrivée sont plus élevées pour un des deux canaux, favorisant le transport tunnel.

1.3.4 Magnétorésistance dans les matériaux granulaires

La magnétorésistance géante est observée non seulement dans les multicouches mais aussi dans les systèmes granulaires. Les systèmes granulaires les plus étudiés sont les systèmes composés par des grains métalliques de cobalt ou fer dispersés dans des métaux non magnétiques comme cuivre et argent [Ber92, Xia92]. L'orientation des aimantations des particules – considérée le plus souvent aléatoire à champ nul – devient parallèle quand un champ magnétique externe est appliqué, déterminant une diminution de la résistivité similaire à celle des multicouches.

La condition essentielle pour observer la GMR dans un système granulaire est donc la possibilité de changer par application d'un champ l'orientation relative des moments magnétiques de grains voisins, dont la distance est inférieure au libre parcours moyen électronique [Par93]. Puisque les libres parcours moyens sont proches ou inférieurs à une dizaine de nanomètres il faut donc que dans le matériau les particules proches voisines soient désordonnées, que ce soit à champ nul ou lors du retournement de l'aimantation. Les couplages et les corrélations entre les aimantations sont donc un facteur important qui peut déterminer ou conditionner l'observation de la GMR, ce que nous discuterons plus loin.

Les modèles pour décrire la GMR dans les matériaux granulaires sont différents selon que la matrice considérée est métallique ou isolante. Le modèle de Zhang et Levy [Zha91, Zha93, Ber92] adapte le formalisme pour les multicouches en considérant que la conductivité σ est la somme des contributions Δ , pour chaque canal de spin \uparrow et \downarrow , provenant de la matrice non magnétique nm , des agrégats magnétiques m et de la diffusion à l'interface s ,

$$\sigma = \frac{ne^2}{2m} \left(\frac{1}{\Delta_{nm}} + \frac{1}{\Delta_m^\uparrow} + \frac{1}{\Delta_m^\downarrow} + \frac{1}{\Delta_s^\uparrow} + \frac{1}{\Delta_s^\downarrow} \right), \quad 20.$$

avec

$$\begin{aligned} \Delta_{nm} &\propto (1-c)/\lambda_{nm}, \\ \Delta_m^{\uparrow\downarrow} &\propto \frac{c}{\lambda_m} (1 + p_m^2 + 2p_m \hat{\sigma} \cdot \hat{M}), \\ \Delta_s^{\uparrow\downarrow} &\propto \frac{3c\xi}{r_m} (1 + p_s^2 + 2p_s \hat{\sigma} \cdot \hat{M}) \end{aligned} \quad 21.$$

Dans cette expression c est la proportion d'agrégats dans le matériau ; λ_{nm} et λ_m les libres parcours moyens dans la matrice et dans les agrégats ; p_m et p_s les coefficients d'asymétrie des diffusions selon le spin, avec $p = (\sqrt{\alpha} - 1)/(\sqrt{\alpha} + 1)$; $\hat{\sigma}$ les matrices de Pauli ; r_m le rayon des agrégats ; et ξ l'intensité de la diffusion de surface. On remarque que cette formulation fait apparaître une dépendance explicite sur la taille des agrégats : plus les particules sont petites, plus la GMR est importante. Ainsi, dans le cas où la distribution de taille est très large et contient des particules toutes petites, le modèle de Zhang et Levy prédit une augmentation relative de la GMR près du champ de saturation, là où les petites particules contribuent peu à l'aimantation mais beaucoup à la GMR (Fig. 1.7).

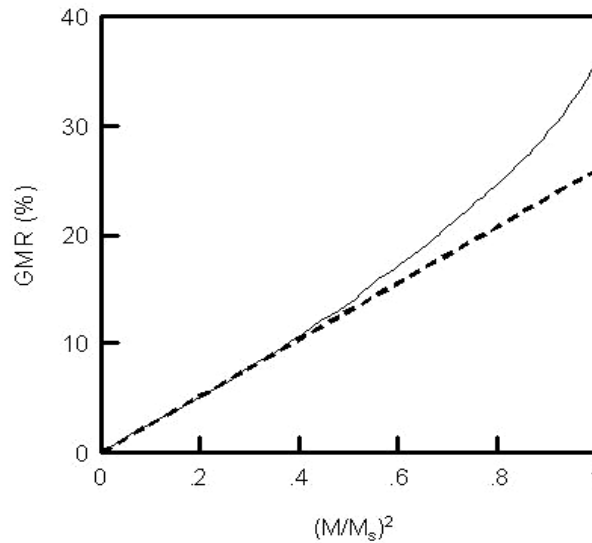


Fig. 1.7. Magnétorésistance calculée pour un alliage granulaire $Co_{20}Cu_{80}$ en fonction de l'aimantation (d'après [Zha93]).

Pour un matériau granulaire en régime diélectrique le mécanisme de conduction est principalement le transport tunnel entre particules voisines [Ino96]. Si de plus on prend en compte l'effet de charge on peut introduire dans l'expression pour la conductivité une dépendance explicite sur l'orientation relative des agrégats

$$G_{ij} \propto (1 + P^2 \cos \theta_{ij}) e^{(-2\kappa S - E_c / k_B T)_{ij}}, \quad 22.$$

avec $\kappa = \sqrt{2m^*(V - E_F) / \hbar^2}$,

où P est la polarisation de spin des agrégats définie précédemment, θ_{ij} l'angle entre les aimantations, κ le paramètre de saut tunnel, S la largeur de la barrière tunnel et E_c l'énergie de charge de la particule. Pour évaluer la conductance du matériau granulaire, une approximation souvent utilisée [Ino96, Hel76, She73] est de considérer que le saut tunnel survient essentiellement entre particules de tailles semblables et que le produit SE_c est égal à une constante C : Puisque E_c est proportionnel à $1/d$, l'inverse du diamètre des particules, cette hypothèse revient à considérer que localement dans l'alliage il y a une homogénéité de la composition locale, si bien que S/d est constant. Cette hypothèse est reprise dans plusieurs modèles et semble plausible quand l'alliage granulaire est obtenu par co-dépôt de deux matériaux immiscibles, mais pourrait ne pas correspondre à la topologie de couches obtenues par dépôt d'agrégats.

Un autre élément à considérer pour le calcul de la magnétorésistance est la valeur de $\cos \theta_{ij}$. Dans le cas le plus simple où les aimantations ne sont pas corrélées, on écrira simplement $\langle \cos \theta_{ij} \rangle = m^2$, où m est l'aimantation mesurée. Avec ces deux approximations la conductance s'écrit

$$\sigma = \sigma_0 (1 + P^2 m^2) e^{-2\sqrt{2\kappa C} / k_B T}, \quad 23.$$

où σ_0 est la conductance quand $P = 0$. La magnétorésistance est pour sa part donnée par l'expression

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{P^2 m^2}{1 + P^2 m^2}. \quad 24.$$

Ces deux dernières expressions prédisent une variation lente de la résistivité en fonction de la température et une variation de la magnétorésistance qui dépend seulement de la variation de m .

Une variation beaucoup plus importante de la magnétorésistance en fonction de la température est obtenue en considérant l'interaction d'échange entre les électrons qui tunnellent et les électrons polarisés de l'agrégat [Hel76], où l'on trouve alors

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = -\left(\frac{J}{k_B T}\right) P m^2. \quad 25.$$

1.3.5 Résultats expérimentaux : résistivité et magnétorésistance

Quelques résultats de mesures de résistivité et de magnétorésistance dans des alliages granulaires à base d'agrégats de cobalt sont présentés à la figure 1.8.

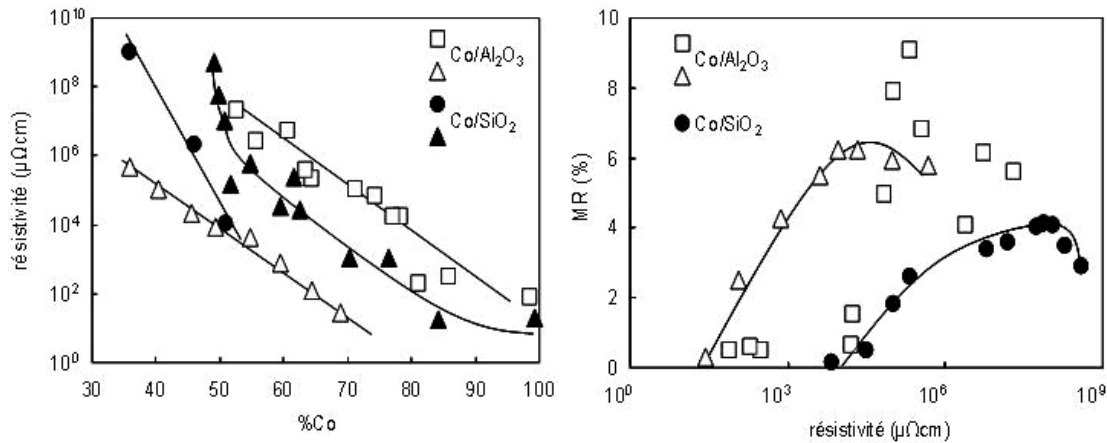


Fig. 1.8. Résistivité d'alliages granulaires à base de cobalt (à gauche) et magnétorésistance (à droite) (d'après [Ohn97], [Ger97], [Den03] et [Sto07]).

Il s'agit d'alliages obtenus par co-pulvérisation avec l'alumine [Ohn97, Sto07] ou la silice [Den03] et par co-dépôt par faisceau d'électrons avec de la silice [Ger97]. On observe dans chaque système une diminution régulière de la résistivité quand la proportion de cobalt augmente, mais surtout une très grande variabilité de la résistivité qui, pour une composition donnée, varie de quatre ordres de grandeurs. Si on compare avec la courbe déjà présentée pour la résistivité d'alliages Cermet Au- Al_2O_3 , on constate que la gamme de résistivité (10^2 à $10^8 \mu\Omega\cdot\text{cm}$) des alliages Co/isolant couvre le régime intermédiaire où le matériau passe d'un comportement métallique à un comportement diélectrique, mais que la variation en fonction de la composition est plutôt régulière sur toute la gamme de compositions. On peut conclure de ces observations que : 1) la composition n'est pas le seul facteur déterminant la résistivité, ce qui laisse supposer que la structure et la topologie sont des facteurs importants ; 2) le passage du régime métallique au régime diélectrique peut ne pas s'accompagner d'une variation rapide de la résistivité.

Si maintenant on regarde la magnétorésistance on constate qu'elle est faible dans les alliages contenant beaucoup de cobalt et qu'elle présente un maximum dans les alliages dont la composition est entre 40% et 60%. Bien que la structure des matériaux ne soit pas connue précisément cela correspond à des concentrations proches du seuil de percolation. Pour expliquer ces résultats il a été suggéré que deux conditions étaient nécessaires pour l'observation d'une MR élevée : 1) la conduction doit se faire par effet tunnel et 2) la distance entre les particules, séparées par une barrière tunnel, doit être aussi petite que possible [Ohn97]. Ces deux conditions sont en pratique réalisées près du seuil de percolation de la matrice isolante.

Des résultats similaires ont été observés dans des alliages granulaires d'agrégats cœur-coquille Co/CoO obtenus par dépôt en présence d'un flux d'oxygène (Fig. 1.9). Bien que la composition exacte des échantillons ne soit pas connue on observe que pour des quantités d'oxygène inférieures à 0.3 sccm (centimètres cube standard par minute) la résistivité est relativement faible, avec une très faible variation en température. Ces caractéristiques sont propres au régime intermédiaire et, ici aussi, on observe une très faible magnétorésistance. Pour des quantités plus importantes d'oxygène l'oxydation est plus importante et on observe l'augmentation rapide de la résistance, une forte variation en température et une magnétorésistance beaucoup plus élevée [Pen99].

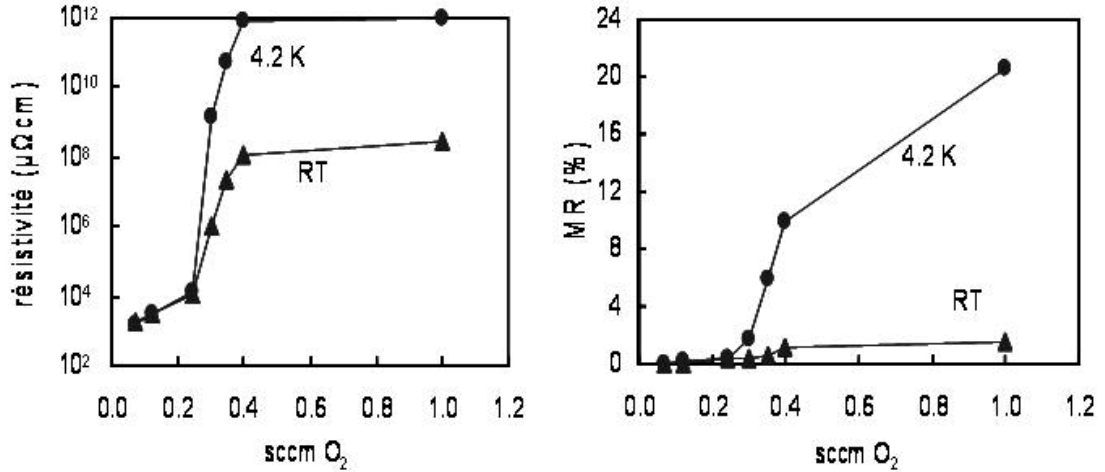


Fig. 1.9. À gauche : résistivité de films d'agrégats Co partiellement oxydés, en fonction du flux d'oxygène lors du dépôt. À droite : magnéto-résistance (d'après [Pen99]).

1.4 Effet Hall

1.4.1 Définition

Dans un film mince où circule une densité de courant J_x et où existe l'induction B_z suite à l'application d'un champ magnétique perpendiculaire, il apparaît un champ électrique transverse E_y donnant lieu à une tension dite tension de Hall, perpendiculaire à J_x et B_z , tel qu'illustré à la figure 1.10 [Hur72].

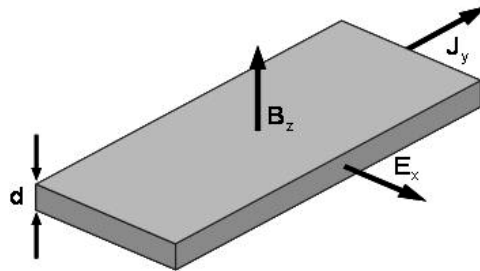


Fig. 1.10. Géométrie de la mesure de Hall.

Dans le cas le plus simple la variation de tension de Hall est linéaire avec le courant et l'induction, si bien que l'on définit le coefficient de Hall R_H et la résistivité de Hall ρ_H par la relation

$$\frac{E_x}{J_y} \equiv R_H B_z = \rho_H = \rho_{xy}. \quad 26.$$

Le modèle le plus simple pour expliquer l'effet Hall est, encore ici, le modèle de Drude, en prenant en compte la force de Lorentz qui s'exerce sur les électrons de conduction. Sous l'effet de cette force les électrons sont déviés vers les côtés de l'échantillon où ils s'accumulent jusqu'à ce que le champ électrostatique qu'ils créent contrebalance l'effet de l'induction. Deux forces sont alors en équilibre

$$F = -ev_x B_z = -eE_y, \quad 27.$$

où v_x est la vitesse des porteurs. Si de plus on écrit pour le courant

$$J_x = -en_e v_x, \quad 28.$$

avec n_e la densité d'électrons, on a alors

$$\frac{E_y}{J_x} = -\frac{1}{n_e} B_z \Rightarrow R_H = -\frac{1}{n_e}. \quad 29.$$

Dans le modèle de Drude la mesure du coefficient de Hall permet de déterminer la densité (et le signe) des porteurs. Au laboratoire les quantités mesurées sont le courant I et la tension V . En fonction de ces quantités le coefficient de Hall s'écrit, avec d l'épaisseur du film,

$$R_H = \frac{Vd}{IB}. \quad 30.$$

1.4.2 Effet Hall dans les ferromagnétiques

La résistivité de Hall dans les matériaux ferromagnétiques présente une allure différente de celle observée dans les non-magnétiques : à bas champ, elle augmente avec une pente beaucoup plus prononcée qu'au-delà du champ de saturation de l'aimantation. Ce comportement est décrit de façon empirique par l'équation 31 (Fig. 1.11)

$$\rho_H = \rho_H^0 + \rho_H^S = R_0 B + 4\pi R_s M, \quad 31.$$

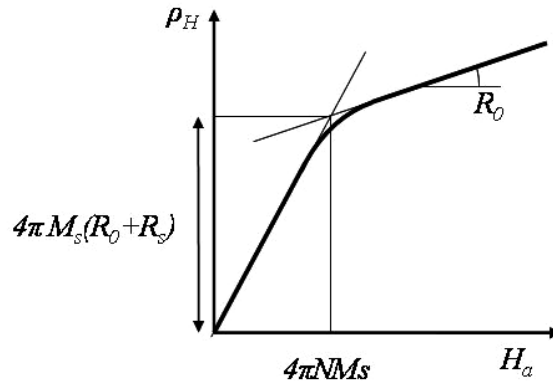


Fig. 1.11. Résistivité de Hall dans un ferromagnétique.

où R_0 est le coefficient de Hall ordinaire déjà évoqué et R_s est le coefficient de Hall appelé extraordinaire, spontané, ou anormal, dû à l'aimantation. À bas champ la résistivité de Hall est dominée par l'effet extraordinaire (il est dans bien des matériaux dix fois plus important), alors qu'au-delà de la saturation magnétique seule la contribution ordinaire est présente. Il est parfois plus commode d'exprimer l'effet Hall en fonction du champ appliqué H_a au lieu de l'induction B . On écrit alors

$$\begin{aligned} B &= H + 4\pi M = (H_a - 4\pi NM) + 4\pi M, \\ \rho_H &= R_0 [H_a + 4\pi M(1 - N)] + 4\pi R_s M, \end{aligned} \quad 32.$$

avec N le coefficient de champ démagnétisant. En pratique R_0 est donné par la pente de la résistivité de Hall au-delà de la saturation de l'aimantation, tel qu'indiqué à la figure 1.11. Ceci est juste si la susceptibilité magnétique à fort champ est négligeable, ce qui n'est pas toujours le cas. La détermination exacte de R_s est pour sa part plus difficile qu'il n'y paraît puisque, selon la définition, il faut pour la déterminer connaître l'aimantation à induction nulle : Par défaut, si on considère la résistivité de Hall en fonction de H_a , on peut utiliser le fait qu'à la saturation on a $H_a = 4\pi NM_s$. À ce point on a alors $\rho_H = 4\pi M_s(R_0 + R_s)$. Pour caractériser l'effet Hall extraordinaire on préférera, au lieu de considérer le coefficient R_s , donner plutôt la résistivité de Hall extraordinaire $\rho_s = 4\pi M_s R_s$. On trouvera souvent les coefficients de Hall exprimés en $\text{m}^3 \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Les unités les plus naturelles, en fonction du champ appliqué, sont cependant les $\Omega \cdot \text{cm} / \text{Oe}$, avec comme facteur de conversion

$$100 \frac{\text{m}^3}{\text{A} \cdot \text{s}} = 1 \frac{\Omega \cdot \text{cm}}{\text{Oe}},$$

$$1 \frac{\text{m}^3}{\text{A} \cdot \text{s}} = 10^4 \frac{\mu\Omega \cdot \text{cm}}{\text{Oe}}.$$
33.

Les valeurs pour le cobalt massif sont présentées à la figure 1.12. On note que le coefficient de Hall ordinaire est négatif et qu'il varie peu en fonction de la température. Par contre le coefficient de Hall extraordinaire présente une variation en température beaucoup plus importante, avec un minimum autour de 70 K et un changement de signe à 220 K.

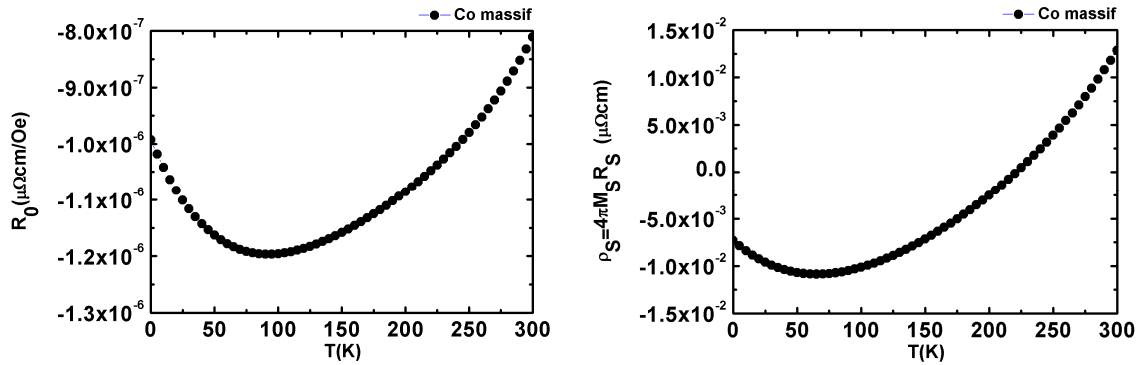


Fig. 1.12. À gauche : coefficient de Hall ordinaire dans le cobalt massif.
À droite : résistivité de Hall extraordinaire (d'après [Hur72]).

1.4.3 Effet Hall dans les matériaux granulaires

Les résistivités de Hall de couches granulaires $\text{Co}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ obtenues par copulvérisation sont présentées à la figure 1.13.

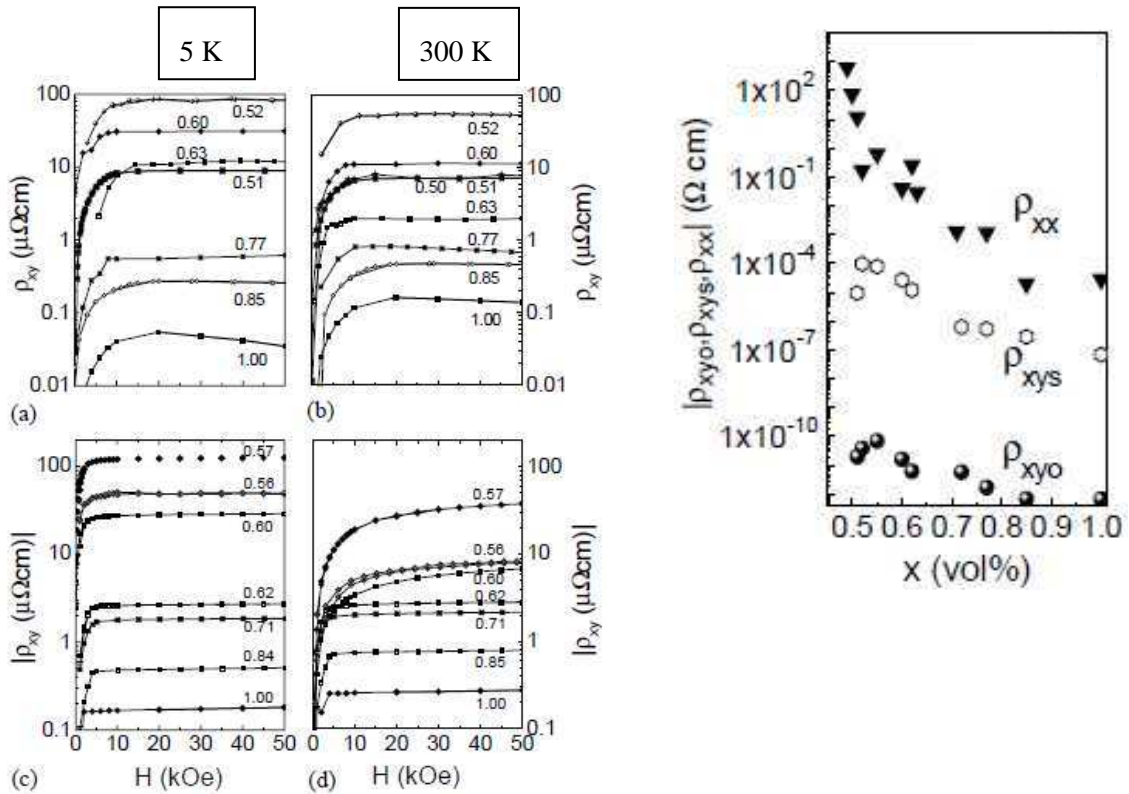


Fig. 1.13. À gauche : résistivité de Hall dans des alliages granulaires $\text{Co}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$.
À droite : résistivité et résistivités de Hall ordinaires et extraordinaires à 5 K [Den03].

On observe que la résistivité de Hall extraordinaire, positive, vaut quelques centièmes de $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ dans la couche de cobalt pur et augmente de plus de trois ordres de grandeur lorsque le contenu en cobalt diminue, avec un maximum pour $x = 0.52$. En comparant avec les courbes de résistivité en fonction de la température on constate que le maximum d'effet Hall extraordinaire est observé près du seuil de coalescence, où la résistivité est caractérisée par une décroissance importante en fonction de la température. Ce comportement est similaire à celui de la magnétorésistance, évoqué plus haut. La variation est cependant beaucoup plus importante ici et l'effet est souvent qualifié d'effet Hall anormal géant.

Selon les théories les plus généralement acceptées, l'interaction spin-orbite en présence d'un champ perpendiculaire entraîne deux modifications à la trajectoire des électrons qui sont à l'origine de l'effet Hall extraordinaire : le « skew scattering » [Smi58] et le « side-jump » [Ber70], illustrés à la figure 1.14. Dans le cas du « skew scattering », les électrons spin up et spin down sont diffusés de façon asymétrique. L'origine de ce mécanisme est la diffusion d'électrons dans les potentiels des impuretés et l'interaction spin-orbite. Dans le mécanisme « side-jump » la trajectoire des électrons est déviée latéralement mais la direction globale est inchangée.

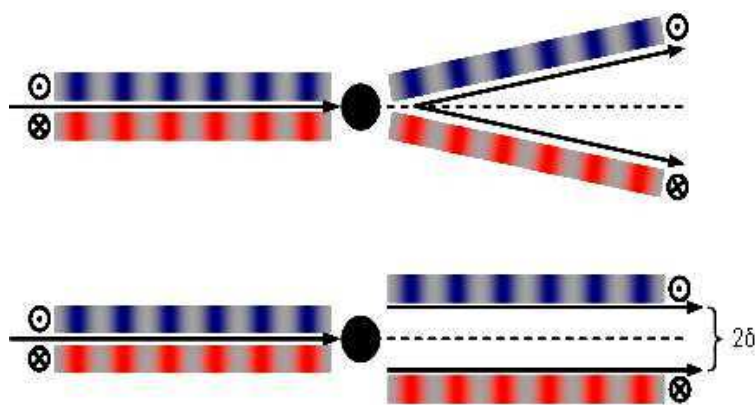


Fig. 1.14. Illustration du mécanisme de « skew scattering » (en haut) et de « side jump » (en bas) pour des électrons de spin opposés (d'après [Cré01]).

Dans un matériau où les deux populations de spins sont égales ces deux effets n'entraînent pas d'accumulation de charges mais plutôt une accumulation de spin – c'est l'effet Hall de spin [Cré01] – alors que dans un matériau ferromagnétique, les deux courants de spin ne sont pas égaux et il y a accumulation de charge dans la direction perpendiculaire au courant. Dans les systèmes métalliques, la théorie prédit que le coefficient de Hall extraordinaire résultant de ces deux effets est une fonction simple de la résistivité

$$R_s = a\rho + b\rho^2. \quad 34.$$

Dans cette expression le terme linéaire est lié au « skew scattering » et le terme quadratique représente la contribution du « side-jump ». Cette dépendance explique le fait que dans un matériau plus résistif, l'effet Hall extraordinaire est plus important, avec un comportement souvent dominé par le « side-jump » avec $R_s \sim \rho^2$. Néanmoins dans les alliages granulaires cette relation entre résistivité et effet Hall est mal vérifiée. On trouve par exemple $R_s \sim \rho^{3.7}$ dans des alliages CoAg [Xio92] ou encore $R_s \sim \rho^{0.7}$ dans des alliages NiSiO₂ [Pak95].

Une analyse phénoménologique prenant en compte plusieurs contributions, dans l'esprit de la règle de Matthiessen, permet de mettre en évidence des effets de surface et des effets de matrices en plus de la contribution propre des agrégats [Ger02, Ger04].

D'autre part les études théoriques de l'effet Hall dans les granulaires sont peu nombreuses. Utilisant un formalisme semblable à celui adopté par Zhang et Levy pour la GMR, Vedyayev montre que l'effet Hall est plus important quand la taille des particules diminue, à

cause d'une plus grande contribution des diffusions à la surface des agrégats, et que R_s augmente de façon importante quand le libre parcours moyen diminue [Ved97]. Ce calcul décrit cependant un système où la matrice est conductrice et n'est peut-être pas représentatif des matériaux granulaires avec matrice isolante.

1.5 Corrélations magnétiques

Comme il a été présenté précédemment la magnétorésistance dans les matériaux composites – multicouches ou matériaux granulaires – repose sur la capacité à réorienter sous champ les directions d'aimantation sur une échelle comparable au libre parcours moyen. Ce n'est qu'à la suite de la découverte du couplage antiferromagnétique dans les multicouches FeCr [Gru88] que l'on a pu mettre en évidence la magnétorésistance géante dans ces systèmes [Bai88]. Dans ce cas, la réorientation est totale puisque l'on passe d'une configuration antiparallèle à champ nul, à une configuration parallèle au-delà du champ de saturation. Dans le cas des alliages granulaires la situation est plus complexe. Si à champ élevé l'orientation est globalement parallèle, l'état de départ est beaucoup moins bien défini.

En pratique le problème posé est de définir, pour les électrons de conduction, la valeur de l'angle θ_{ij} entre les aimantations de deux particules i et j traversées et de calculer la moyenne $\langle \cos \theta_{ij} \rangle$ pour l'ensemble du système. Le cas le plus simple à considérer est celui où il n'y a aucune corrélation entre les aimantations et où on peut écrire

$$\langle \cos \theta_{ij} \rangle = \langle \cos \theta_i \rangle^2 = m^2, \quad 35.$$

avec $m = M/M_s$ l'aimantation réduite du système. Puisque m est facilement mesurable, cette hypothèse peut se vérifier visuellement en traçant la magnétorésistance en fonction de l'aimantation réduite (Fig. 1.15).

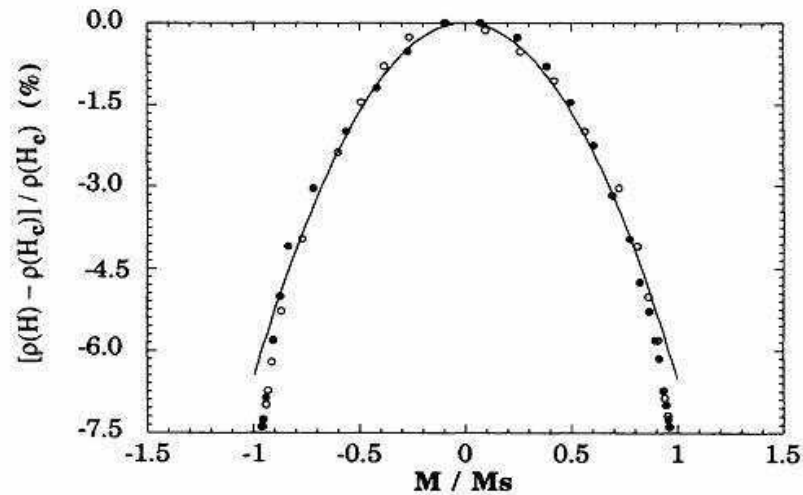


Fig. 1.15. Magnétorésistance en fonction de l'aimantation réduite d'un d'alliage granulaire $Co_{16}Cu_{84}$ sans corrélations magnétiques. La courbe d'ajustement est une parabole [Xia92].

Bien que la relation de proportionnalité entre MR et m^2 soit souvent vérifiée il existe des systèmes où on observe un aplatissement de la courbe de magnétorésistance aux petites valeurs d'aimantation (Fig. 1.16). Cette forme particulière est attribuée à la présence de corrélations entre les particules proches voisines. Qualitativement, lors du retournement la rotation de l'aimantation se fait par blocs dont la taille est supérieure au libre parcours moyen électronique, si bien que l'électron « voit » une aimantation figée. Ce n'est qu'à plus fort champ que l'énergie Zeeman est suffisante pour briser l'état corrélé et atteindre l'état parallèle de plus basse résistance.

Une description phénoménologique de l'effet des corrélations magnétiques sur la

magnétorésistance a été développée par Allia [All03]. Les détails de ce modèle, que nous utiliserons pour analyser nos résultats, sont présentés en annexe.

Le calcul d'Allia propose de décrire les corrélations entre les aimantations par la fonction $e^{-\lambda/R_m}$, où λ est le libre parcours moyen et R_m le rayon de corrélation. De là le calcul de la valeur moyenne $\langle \cos \theta_{ij} \rangle$ permet d'écrire

$$\text{MR} \propto \langle \cos \theta_{ij} \rangle,$$

$$\langle \cos \theta_{ij} \rangle = m^2 + \left(\frac{1}{3} - m^2 + \frac{2}{3} m^3 \right) e^{-\frac{\lambda}{R_m}} + \frac{2}{3} (1 - m^3) e^{-\frac{2\lambda}{R_m}}. \quad 36.$$

Connaissant l'aimantation, il est donc possible par une analyse relativement simple de la magnétorésistance de quantifier les corrélations. Un exemple de ce type d'analyse est donné à la figure 1.16 dans des alliages désordonnés. On observe à champ nul et basse température un fort couplage avec un rayon de corrélation quelques dizaines de fois supérieure au libre parcours moyen, alors qu'à la température ambiante la corrélation est beaucoup plus faible.

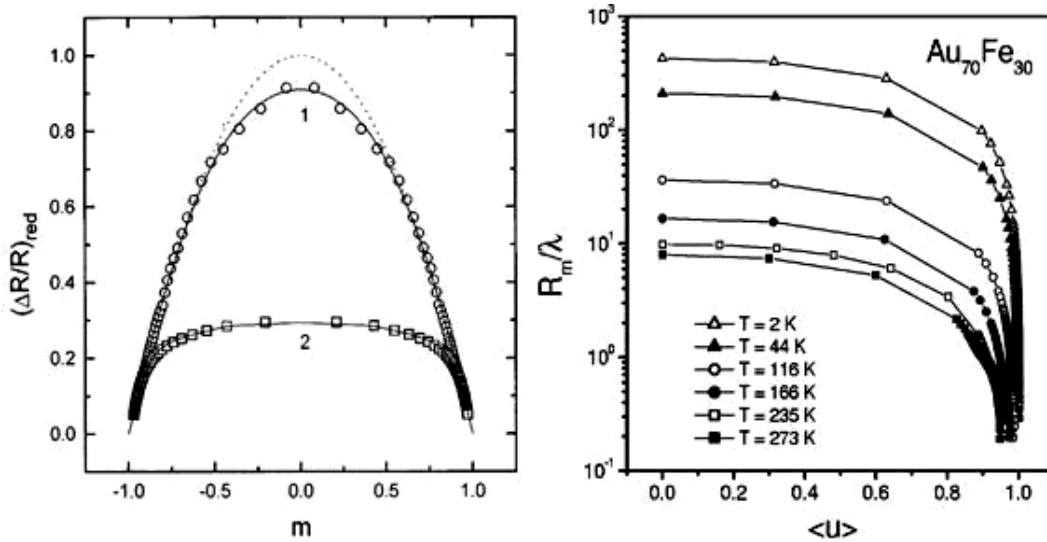


Fig. 1.16. À gauche : magnétorésistance en fonction de l'aimantation réduite d'alliages désordonnés $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$ (1) et $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$ (2) magnétiquement corrélés. La courbe en pointillés est une parabole, les courbes en trait plein sont ajustées avec le modèle de particules corrélées [All97]. À droite : rayon de corrélation réduit dans un alliage désordonné $\text{Fe}_{30}\text{Au}_{70}$ [All03].

Ce type d'analyse ne semble pas jusqu'à maintenant avoir été utilisé pour étudier la magnétorésistance d'alliages métal-isolant. À priori les effets de couplage attendus dans une matrice métallique pourraient être plus importants car, en plus du couplage dipolaire, le couplage direct par échange ou le couplage indirect via les électrons de conduction – le couplage RKKY observé dans les multicouches magnétiques – sont aussi possibles même lorsqu'il n'y a pas percolation des agrégats magnétiques. Une étude par diffusion de neutrons a cependant montré que dans des alliages $\text{Co}_x(\text{SiO}_2)_{(1-x)}$ bien en dessous du seuil de percolation (avec $x = 0.32$, diamètre des agrégats 2.5 nm et $x = 0.41$, diamètre 4 nm) une corrélation était présente à champ nul [San00]. Les résultats indiquent : 1) qu'il se forme dans le matériau des domaines de quelques dizaines de nanomètres où la corrélation entre une dizaine (pour $x = 0.32$) ou quelques dizaines d'agrégats (pour $x = 0.41$) est globalement ferromagnétique ; 2) que des domaines voisins sont globalement antiferromagnétiques. Dans les deux alliages étudiés la corrélation disparaît à la température où les particules deviennent superparamagnétiques, tel qu'illustré à la figure 1.17.

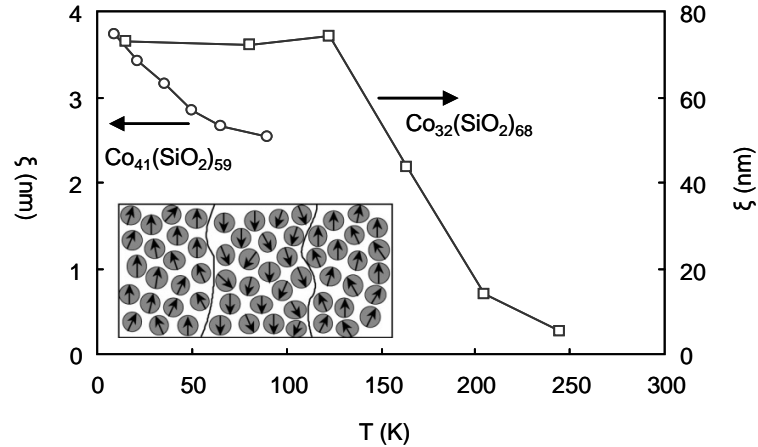


Fig. 1.17. Longueur de corrélation dans $Co_{41}(SiO_2)_{59}$ et $Co_{32}(SiO_2)_{68}$ en fonction de la température (d'après [San00]). Insert : structure du matériau corrélé.

Les effets de corrélation ne sont pas les seuls pouvant donner lieu à un écart au comportement quadratique attendu pour la magnétorésistance. Nous avons déjà mentionné que, dans le calcul théorique de la magnétorésistance en présence d'une forte distribution de tailles [Zha93], la contribution de particules superparamagnétiques de très petites tailles pouvait donner lieu à une augmentation de la MR à haut champ. Même en l'absence de distribution de taille des agrégats, un effet similaire est attendu dans le cas où la surface du matériau magnétique est partiellement composée de spins paramagnétiques. Ces spins ayant un champ de saturation élevé et participant peu à la mesure d'aimantation, on attend là aussi une saturation lente de la magnétorésistance. Ces deux effets sont illustrés à la figure 1.18. Dans les deux systèmes présentés – un alliage granulaire CoCu [Yu95] et une multicouche CoCu [Bar94] – on observe une saturation qui est beaucoup plus lente pour la MR que pour l'aimantation. Une situation similaire pourrait peut-être se produire dans des systèmes Co/CoO, surtout si on prend en compte le comportement verre de spin déjà mis en évidence par mesures de susceptibilité dans des agrégats Co/CoO [Sum05].

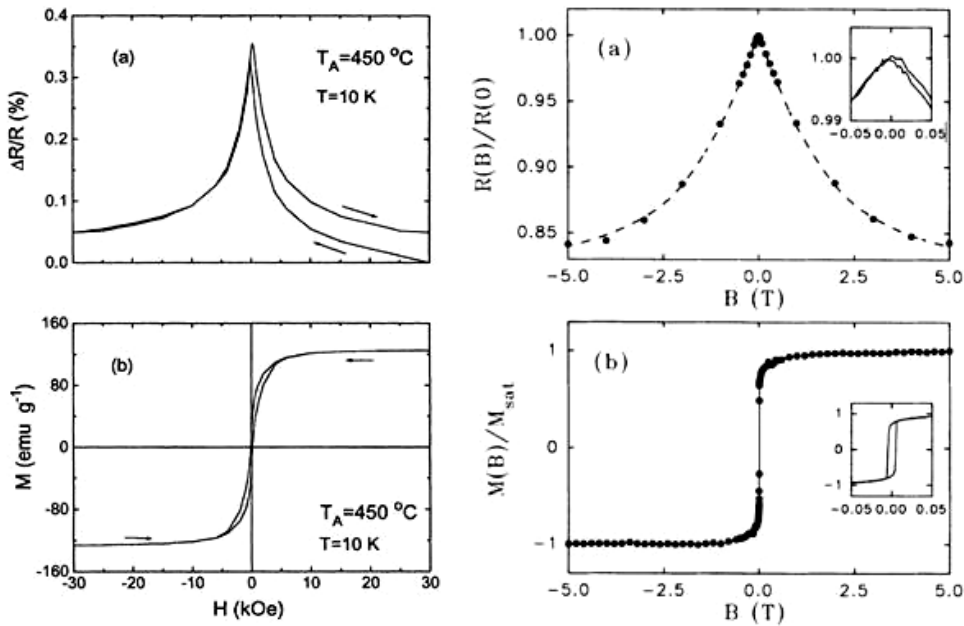


Fig. 1.18. À gauche : magnétorésistance et aimantation dans un alliage granulaire $Co_{10}Cu_{90}$ [All03]. La saturation plus lente de la MR est attribuée à la présence d'agrégats superparamagnétiques. À droite : magnétorésistance et aimantation d'une multicouche $[Co(7.5 \text{ ML}) Cu(5.5 \text{ ML})]_{26}$. Ici la saturation lente de la MR est attribuée à la présence de spins paramagnétiques aux interfaces [Bar94].

2. Synthèse des agrégats et méthodes de caractérisation

2.1 Bâti de dépôt d'agrégats

2.1.1 Introduction

Les progrès dans la physique des nanoparticules ont été déterminants grâce aux avancées dans les méthodes expérimentales de croissance de ces nanoparticules, qu'on appelle souvent « agrégats » (pour agrégats d'atomes). Les méthodes pour l'obtention des agrégats peuvent être regroupées en deux catégories : les méthodes physiques (par condensation en phase gazeuse ou sur une surface, par croissance dans un solide,) et les méthodes chimiques.

Les méthodes physiques par condensation en phase gazeuse sont principalement caractérisées par le moyen utilisé pour générer la vapeur atomique donnant lieu à la nucléation des particules. On distingue l'évaporation thermique [Sat80], la vaporisation par laser [Sma83, Hee91], par arc électrique [Sie90], par pulvérisation cathodique [Hab94], par plasma [Fen02], par vaporisation par arc sous plasma d'hydrogène [Li97] et la vaporisation induite par énergie solaire [Mar96].

Une autre voie physique permettant la croissance de particules nanométriques est le dépôt atomique sur une surface [Bru98]. Selon le choix de la surface et les conditions thermodynamiques, il est possible lors d'un dépôt d'atomes sur une surface de piloter la nucléation et la croissance d'agrégats nanométriques. Bien qu'il s'agisse à proprement parler d'une technique par voie physique, elle est cependant suffisamment différente de la croissance en phase vapeur pour constituer une technique en soi.

Il est enfin possible d'obtenir des agrégats, par exemple en provoquant la nucléation et la croissance par recuit ou irradiation d'un dopant dans un matériau solide. Le dopant étant souvent sous forme ionique, on peut discuter pour savoir si c'est une méthode physique ou chimique.

Sans remonter jusqu'à la synthèse de nanoparticules d'or réalisée par Faraday en 1857 [Far57], quelques exemples de synthèse par les méthodes chimiques sont la thermolyse d'un précurseur métallique de type carbonyle [Pap83], la réduction d'un sel métallique dans une solution organique [Sun99], la synthèse dans les micelles inversées [Che94, Pil97], ou encore les techniques sol-gel [Uhl97, Bos02].

Si on considère l'ensemble de ces méthodes, elles offrent des possibilités quasi infinies pour réaliser la croissance d'agrégats de tailles, de compositions et de structures différentes. Prises séparément, chacune d'entre elle présente des spécificités qui en définissent à la fois les avantages et les limites. Les techniques de dépôt sur surface permettent plus facilement l'auto-organisation des agrégats, mais ne donnent le plus souvent qu'une seule couche d'agrégats. Les techniques de synthèse par voie chimique permettent d'obtenir de grandes quantités de particules, mais dont la surface est souvent recouverte de ligands qui compliquent leur étude. En comparaison la croissance en phase vapeur permet d'obtenir des particules bien calibrées et d'une grande pureté chimique qu'il est relativement facile d'intégrer dans une nanostructure ou un dispositif, sans pour autant qu'il soit possible de les auto-organiser.

2.1.2 Description du bâti

La source d'agrégats utilisée pour ce travail utilise la condensation d'atomes métalliques mis en phase vapeur par la pulvérisation magnétron d'une cible solide [Hab94, Mor03]. Elle est intégrée à un bâti ultravide présenté sur la figure 2.1, dans lequel on peut en outre protéger les agrégats une fois déposés en les recouvrant d'un matériau de protection. La

première partie de ce chapitre est consacrée à la description des éléments du bâti, à savoir la source elle-même, la chambre de dépôt et le spectromètre à temps de vol.

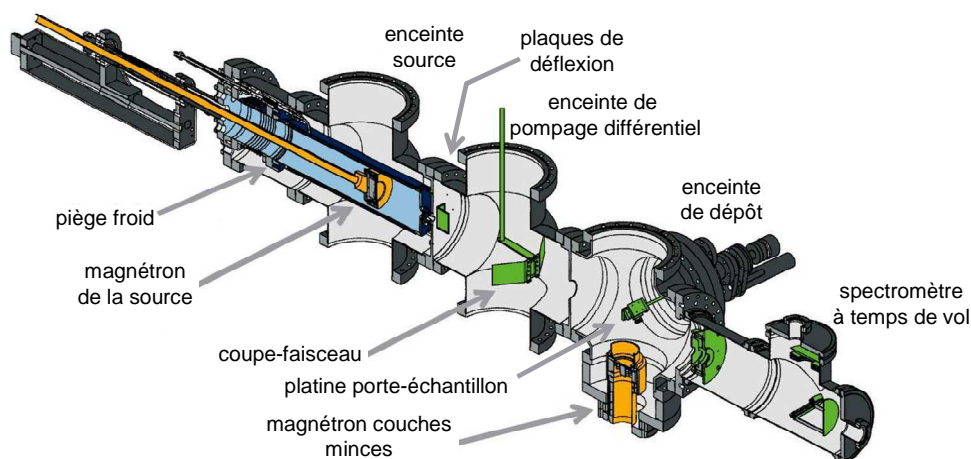


Fig. 2.1. Bâti de dépôt d'agrégats.

2.1.3 Source d'agrégats

La source produit les agrégats grâce à la pulvérisation d'une cible solide par un magnétron et la condensation dans le gaz de pulvérisation inerte et froid (Fig. 2.2).

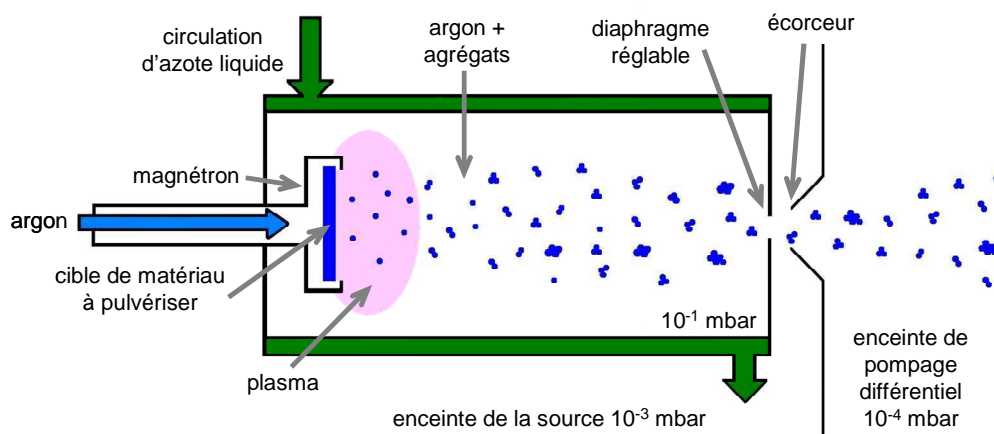


Fig. 2.2. Schéma de la source.

Un assemblage magnétique réalisé à l'aide d'aimants permanents est placé derrière la cible à pulvériser. L'introduction d'un gaz neutre comme l'argon et une polarisation négative de la cible de quelques centaines de volts par rapport au reste de l'enceinte permettent de créer un plasma, qui est confiné devant la cible car les électrons sont piégés dans les lignes de champ magnétique. La cible est alors pulvérisée par les ions positifs du plasma. C'est la pulvérisation magnétron, qui présente l'avantage de fonctionner dans une gamme de pression assez basse (en dessous du millibar) et de produire une vapeur atomique à partir de toute cible solide et conductrice. Une grande gamme de matériaux peut ainsi être utilisée : cuivre, cobalt, aluminium, argent, germanium... La puissance peut être ajustée de 10 à 100 W et la tension varie de 200 à 300 V. Durant cette étude on a généralement travaillé à 30 W et au voisinage de 230 V.

L'injection du gaz servant au plasma se fait par le magnétron lui-même. Parmi les gaz rares c'est l'argon qui est généralement choisi pour produire des agrégats de quelques nanomètres de diamètre car il offre un bon rendement de pulvérisation. Une circulation d'azote

liquide dans la chambre à double paroi entourant le magnétron refroidit l'argon, ce qui permet la condensation de la vapeur atomique et l'évacuation de la chaleur produite. Le débit d'argon injecté est réglable par un contrôleur de débit (de 40 à 160 centimètres cube standard par minute, en moyenne 120 sccm pour les expériences présentées ici).

Le magnétron est placé dans une chambre à double paroi de diamètre 10 cm (à comparer au diamètre de la cible qui est de 5 cm). On appelle cette chambre « piège froid » par abus de langage. Comme le magnétron est fixé sur une canne mobile sa position dans la chambre est ajustable. On peut ainsi ajuster la distance sur laquelle la vapeur atomique est transportée dans le flux de gaz porteur froid et sur laquelle les agrégats peuvent donc croître. Pour produire des agrégats de cobalt de taille supérieure à 4 nm, il faut généralement utiliser la distance la plus grande, qui est de 35 cm.

Un diaphragme de diamètre réglable, généralement quelques 2 à 5 mm, est placé en sortie de ce piège froid. Le flux gazeux qui transporte les agrégats converge vers cet orifice est éjecté dans l'enceinte de la source. La pression à l'intérieur du piège froid est ajustée par le réglage de ce diaphragme. Les valeurs de pression typiques vont de 0.08 mbar à 0.25 mbar, en moyenne 0.15 mbar.

Les paramètres ajustables influant sur la formation des agrégats sont : le débit d'argon injecté, la pression dans la source, la puissance du plasma et la longueur de la zone de croissance.

Le mécanisme de formation des agrégats est expliqué en détail plus bas, dans la partie *Formation des agrégats*.

2.1.4 Dépôt

Le faisceau d'agrégats produit par la source est éjecté avec le gaz porteur dans l'enceinte de la source, comme représenté sur la figure 2.2. Après un trajet d'une dizaine de millimètres, il passe dans un deuxième diaphragme en forme d'entonnoir inversé, qu'on appelle écorceur (« skimmer » en anglais). Ce diaphragme de diamètre fixe – généralement 4 mm – sélectionne la partie centrale du faisceau. Une fraction importante du gaz porteur est évacuée dans l'enceinte de la source et pompée par la pompe turbo-moléculaire. Le vide dans cette enceinte est de l'ordre de 10^{-3} mbar. La plupart des agrégats passent l'écorceur, pour pénétrer dans l'enceinte suivante dans laquelle le vide est dans la gamme des 10^{-4} mbar et dont la pompe permet d'évacuer encore une fraction du gaz porteur (pompage différentiel). Dès l'entrée dans cette enceinte les agrégats ne subissent plus de collisions avec le gaz porteur ni avec le gaz résiduel. Ils se propagent en ligne droite dans l'axe de la source.

Cette enceinte de pompage différentiel comporte également un coupe-faisceau constitué d'une fente oscillante de largeur réglable (de l'ordre du millimètre) et des plaques de déflexion électrostatiques. Lorsque la fente du coupe-faisceau est insérée dans le faisceau et qu'on la fait osciller, elle interrompt régulièrement le faisceau et atténue l'intensité moyenne de celui-ci d'un facteur 100 environ, ce qui permet de faire des dépôts de très faible densité. Les deux plaques de déflexion d'une longueur de 30 mm, parallèles et espacées de 15 mm, sont situées de part et d'autre du faisceau d'agrégats. Lorsqu'une tension de quelques dizaines de volts est appliquée entre ces plaques les agrégats chargés sont défléchis et seuls les agrégats neutres poursuivent une trajectoire rectiligne. Grâce à ces plaques et à la balance à quartz décrite plus loin on peut mesurer la fraction d'agrégats chargés dans le faisceau.

Le faisceau pénètre enfin dans la chambre de dépôt qui comporte une platine porte-échantillon, un moniteur de vitesse de dépôt (microbalance à quartz), une vanne de fuite permettant d'injecter un faible débit d'oxygène pour procéder à l'oxydation des agrégats et enfin deux autres magnétrons permettant de déposer d'autres matériaux en couches minces (Al_2O_3 , Pt, Au, etc.), soit pour déposer une électrode de contact, soit pour protéger les agrégats. L'un de ces magnétrons est représenté en bas et à droite de la figure 2.1.

Le support de l'échantillon est un bloc qui peut être transféré sur une platine, elle-même

fixée sur un mouvement de translation et rotation. Le mouvement de translation permet de rétracter l'échantillon pour laisser passer le faisceau vers la microbalance ou le spectromètre pendant la phase de mise au point, ou bien de l'avancer devant le faisceau au moment du dépôt. Le mouvement de rotation permet de l'orienter, soit en face du faisceau d'agrégats, soit vers le bas pour le dépôt d'une couche mince. Cette platine peut être chauffée jusqu'à 600 °C environ. Les échantillons sont introduits dans la chambre de dépôt à l'aide d'un sas d'introduction, séparé de la chambre par une vanne.

La microbalance à quartz utilise les propriétés piézoélectriques du quartz [Sau59, Obe59]. Si on taille correctement une lame mince dans un cristal de quartz, qu'on dépose sur chaque face une électrode de forme appropriée, on peut exciter électriquement un mode précis de vibration du cristal. En insérant le cristal dans la boucle d'un circuit électronique résonant on obtient une résonance dont le facteur de qualité est de l'ordre de 10^5 , c'est-à-dire qu'une modification des paramètres de l'ensemble électromécanique (cristal + circuit) entraîne une modification mesurable de sa fréquence de résonance. Au premier ordre la variation relative de fréquence est reliée à la variation relative de masse par $\frac{\Delta f}{f} = -\frac{\Delta m}{m}$,

d'où $\Delta m = \rho_v \cdot \Delta e = -k \cdot \Delta f$, où ρ_v est la masse volumique du matériau déposé et Δe l'épaisseur du dépôt. Pour la microbalance utilisée ici, le facteur k vaut $1.222 \times 10^{-8} \text{ g.cm}^{-2}.\text{Hz}^{-1}$. Par exemple un dépôt uniforme de cobalt de 1 nm d'épaisseur de masse volumique de 8.9 g/cm^3 , soit une masse déposée $\rho_v \Delta e = 890 \text{ ng/cm}^2$, correspond à une diminution de fréquence de 73 Hz.

L'appareil affiche une épaisseur équivalente qui, dans le cas d'un dépôt d'agrégats, est l'épaisseur de la couche mince de matériau de même masse que le dépôt réel, en supposant que les agrégats ont la même densité que le matériau massif, ce qui est une approximation.

2.1.5 Spectromètre à temps de vol

Le dernier dispositif dans l'alignement du faisceau est un spectromètre à temps de vol. Il permet d'obtenir la distribution de taille des agrégats. En effet, une des données les plus importantes pour caractériser les échantillons obtenus avec une source d'agrégats est la distribution en taille des agrégats formés c'est-à-dire la fréquence d'apparition des agrégats en fonction de leur taille (masse ou diamètre). La mesure de cette distribution en temps réel permet de régler avec précision les paramètres de la source et de choisir le type de distribution qu'on veut déposer, en particulier leur diamètre moyen.

Généralement les spectromètres de masse à temps de vol sont constitués de trois zones :

- une zone d'ionisation et accélération comprenant un laser ou un canon à électrons pour ioniser les particules à analyser et un système d'accélération pour leur communiquer une énergie cinétique ;
- une zone de vol libre, la plus longue, pour discriminer les particules selon leur masse ;
- une zone de détection.

Du fait de la présence d'un plasma dans la région de la source où les germes de croissance des agrégats sont produits, une fraction de ces germes est chargée de sorte qu'environ un quart à un tiers des agrégats sont chargés positivement ou négativement, comme on peut le mesurer en défléchissant ces agrégats chargés hors de l'axe du faisceau et en mesurant sur la balance à quartz la fraction neutre du faisceau. Il est donc possible de faire fonctionner le spectromètre sans ionisation préalable des particules.

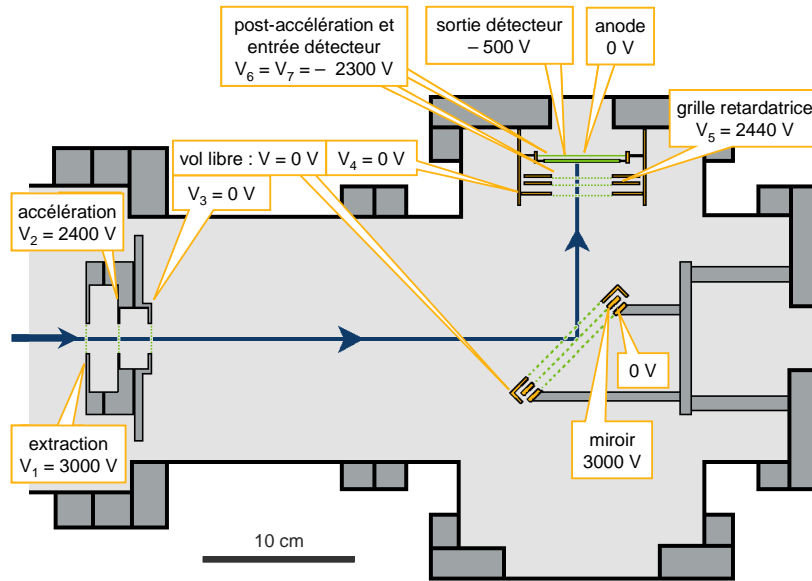


Fig. 2.3. Schéma du spectromètre à temps de vol.

Le spectromètre utilisé est du type Wiley-McLaren [Wil50], adapté pour un fonctionnement sur l'axe du faisceau. Son plan est présenté sur la figure 2.3 et son fonctionnement schématisé sur la figure 2.4. Avant l'impulsion d'extraction les grilles qui constituent les électrodes de la première zone (extraction-accélération, à gauche) sont à la masse et le faisceau d'agrégats passe librement, selon l'axe horizontal du spectromètre. Au temps $t = 0$, une impulsion de haute tension $V_1 = 3000 \text{ V}$ est appliquée sur la première grille (extraction) et une impulsion $V_2 = 2400 \text{ V}$ sur la deuxième (accélération), située à une distance $d_1 = 21 \text{ mm}$ de la première. Cela qui communique une énergie potentielle comprise entre 2400 et 3000 eV aux agrégats positifs présents entre ces deux grilles et génère un champ électrique qui les accélère vers la droite. Ces agrégats passent la grille d'extraction et sont encore accélérés par le champ créé entre celle-ci et la troisième grille qui est à la masse ($V_3 = 0 \text{ V}$), à la distance $d_2 = 21 \text{ mm}$ de la deuxième. Ils acquièrent au total une énergie cinétique comprise entre 2400 et 3000 eV. On verra plus loin comment cette large distribution d'énergie des agrégats est compensée.

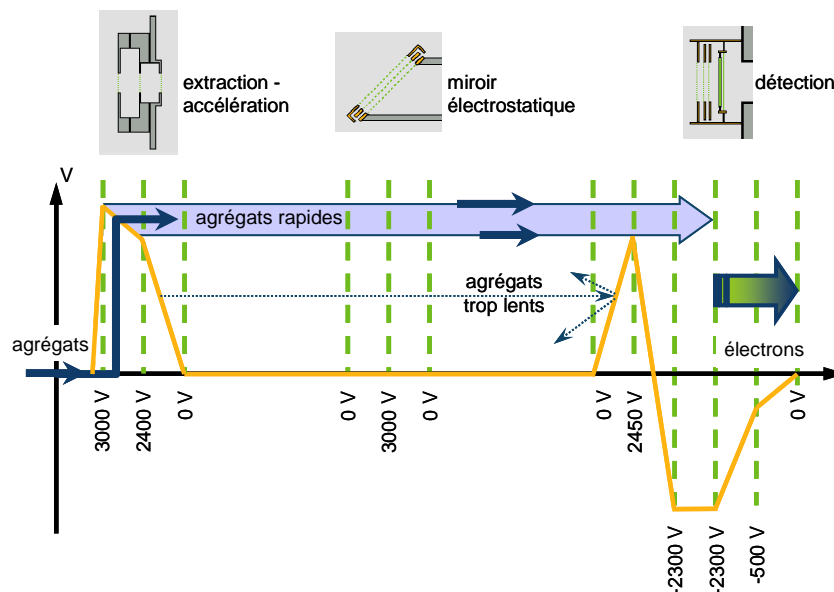


Fig. 2.4. Principe de fonctionnement du spectromètre à temps de vol.

Les agrégats pénètrent alors dans la deuxième zone, située entre des grilles au potentiel de la masse, $V_3 = V_4 = 0$ V, de longueur totale $d_3 = 396$ mm. Au milieu de cette zone de vol libre est inséré un miroir électrostatique incliné à 45° par rapport à l'axe. Il défléchit les agrégats positifs à 90° vers le détecteur et laisse passer les agrégats neutres, de sorte que ces derniers, les plus abondants, ne viennent pas se déposer sur le détecteur. La présence du miroir n'affecte pas le temps de vol. La longueur de vol libre est simplement la somme des longueurs de sa section horizontale et de sa section verticale, soit 396 mm environ. Le temps de vol total de l'agrégat est pratiquement égal à la somme des temps passés dans la zone d'extraction et dans la zone de vol libre. Les agrégats qui sont situés à $t=0$ au niveau de la première grille ont une énergie de 3000 eV, tandis que les agrégats qui sont situés au niveau de la deuxième grille ont une énergie de 2400 eV. Les premiers vont donc plus vite que les seconds et ils les « rattrapent » dans la zone de vol libre, de sorte que tous les agrégats de même masse ont le même temps de vol au premier ordre.

Après la zone de vol libre les agrégats rentrent dans la troisième zone où ils sont détectés. Juste après la grille portée à $V_4 = 0$, les agrégats subissent un champ retardateur à l'aide d'une grille portée au potentiel V_5 proche de V_2 . Ce champ est destiné à rejeter les agrégats trop lents, dont l'énergie est plus petite que 2400 eV. Les agrégats rapides franchissent cette grille et sont « post-accélérés » à $V_6 = -2300$ V avant de frapper la face d'entrée du détecteur où leur impact produit un électron secondaire. Le temps passé dans cette troisième zone est négligeable. L'énergie cinétique totale communiquée aux agrégats est comprise entre 4700 et 5300 eV. Cette énergie élevée a pour fonction d'augmenter le rendement d'électrons secondaires. Dans le détecteur, l'électron secondaire produit est ensuite accéléré par une différence de potentiel de 1800 V et il génère une impulsion d'environ 10^6 électrons, collectée sur l'anode en un temps de l'ordre de la nanoseconde. Cette impulsion de courant est transformée en impulsion de tension par un préamplificateur rapide.

Le coffret électronique de détection permet de mesurer le temps qui s'écoule entre l'impulsion de haute tension appliquée sur les premières grilles et les impulsions qui sont générées par le détecteur. Il enregistre un histogramme de temps de vol qui est ensuite transformé en une distribution de masse ou de taille des agrégats.

Le calcul du nombre N d'atomes d'un agrégat en fonction de son temps de vol utilise la masse m de l'atome de cobalt, la charge élémentaire e , les potentiels V_i appliqués sur les électrodes et les distances d_i entre les électrodes. Le temps de vol d'un agrégat est relié au nombre d'atomes par une relation de la forme

$$\Delta t = \sqrt{\frac{Nm}{2e}} \left(\frac{2d_1}{\sqrt{V_1 - V_2}} + \frac{2d_2(\sqrt{V_1 - V_3} - \sqrt{V_1 - V_2})}{V_2 - V_3} + \frac{d_3}{\sqrt{V_1 - V_3}} \right), \text{ avec des facteurs de}$$

correction dépendant de la position initiale et de l'énergie initiale de l'agrégat.

Le temps de vol Δt pour un agrégat de 4000 atomes de cobalt est de l'ordre de 0.33 ms. La distribution de masse est équivalente à la distribution du nombre d'atomes des agrégats. Pour la transformer en une distribution de taille on suppose que les agrégats ont la même densité que le matériau massif. Pour fixer les ordres de grandeur, un agrégat de 4000 atomes a un diamètre de 4.4 nm environ. Pour les agrégats de cobalt produits au Laboratoire, dans la gamme de taille comprise entre 2 et 5 nm, la densité calculée à partir des données de diffraction s'écarte de la densité du matériau massif de quelques pourcent [Por06].

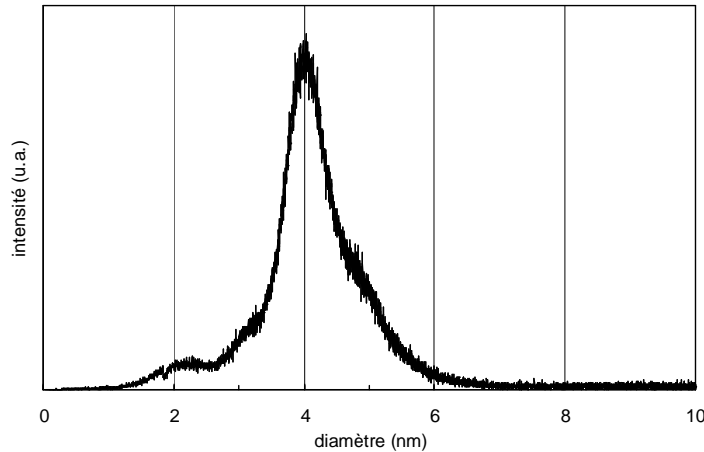


Fig. 2.5. Distribution de taille typique des agrégats de Co.

La figure 2.5. montre un exemple de distribution de taille obtenue avec le spectromètre à temps vol pour des agrégats de cobalt.

Comme le spectromètre à temps de vol donne la distribution de taille des seuls agrégats chargés positivement, on peut se demander si cette distribution est représentative de l'ensemble des agrégats. Lors de la thèse de C. Portemont il a été montré qu'en tous cas pour les agrégats de cobalt produits dans cette source, la distribution de taille de la population d'agrégats positifs mesurée par le spectromètre à temps de vol coïncide avec la distribution de taille de tous les agrégats mesurée en microscopie électronique à transmission après dépôt sur une membrane ultrafine de carbone [Por06].

2.2 Formation et structure des agrégats

2.2.1 Formation des agrégats

Dans le type de source utilisé ici les agrégats sont formés lors du refroidissement de la vapeur métallique pulvérisée. Deux phénomènes ont lieu. Le premier est la nucléation, c'est-à-dire la formation de germes précurseurs. Son étude établit les conditions thermodynamiques qui rendent possible la formation des germes dans un gaz saturé. Le second est la croissance, c'est-à-dire l'agglomération d'atomes ou de particules sur ces germes précurseurs. La cinétique de cette croissance détermine la taille finale des agrégats obtenus.

D'un point de vue thermodynamique, la nucléation est modélisée par le calcul de l'énergie de Gibbs qui prévoit une taille critique des germes, de l'ordre d'une dizaine d'atomes. Au dessous de cette taille la dissociation spontanée est énergétiquement favorable. Au dessus de cette taille, l'agrégat peut croître de manière irréversible. La nucléation est dite homogène dans notre cas car les germes précurseurs sont formés à partir de la vapeur métallique elle-même et non à partir d'impuretés.

D'un point de vue cinétique, les processus de croissance et de désintégration des agrégats coexistent et leur évolution est déterminée des conditions expérimentales. Les équations de Smoluchowski [Smo17] permettent de décrire la croissance par collisions successives d'atomes ou d'agrégats de différentes tailles.

La partie suivante décrit l'application de la théorie de la nucléation homogène à la modélisation de la phase de nucléation des agrégats. Puis l'évaluation et la mesure des paramètres de la source nécessaires au calcul sont présentées. Ensuite la croissance des agrégats est étudiée avec le formalisme de Smoluchowski et les résultats sont présentés dans le cas particulier de la croissance par simple adjonction d'atomes. Toute cette partie du travail utilise un modèle développé au LITEN par E. Quesnel [Que10] et qui a été modifié au Laboratoire pour décrire la croissance des agrégats de cobalt dans notre source.

2.2.2 Théorie de la nucléation homogène

Pour comprendre la croissance des agrégats on considère un gaz constitué des atomes du matériau qu'on veut déposer. La nucléation survient lorsque, refroidi par l'argon froid, ce gaz n'est plus en équilibre thermodynamique. La précipitation du gaz en solide commence par les germes précurseurs, sur lesquels les atomes du gaz viennent ensuite s'agglomérer. L'apparition des premiers germes n'est pas favorable en énergie.

Du fait de l'agitation thermique les atomes entrent en collision entre eux. Si leur énergie n'est pas trop grande ils peuvent rester collés un instant, mais les petits germes ainsi formés sont instables, car le coût énergétique associé à la surface est supérieur au gain en énergie dû à la solidification. À partir d'une certaine taille seulement, le gain en énergie dû à la solidification devient supérieur au coût énergétique de la surface.

L'étude théorique de la nucléation homogène utilise les valeurs de la tension de surface σ_s et de l'enthalpie de vaporisation $\Delta\mu$ de l'espèce considérée. L'équation 37 modélise la variation d'énergie libre ΔG d'une particule supposée sphérique de rayon r . L'énergie libre ΔG présente un maximum ΔG^* pour un rayon dit critique, noté r^* (n^* est le nombre d'atomes correspondant).

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma_s - \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta\mu \text{ et } \Delta G^* = \frac{16\pi \sigma_s^3}{3\Delta\mu^2}, \text{ avec } r^* = \frac{2\sigma_s}{\Delta\mu}. \quad 37.$$

surface volume

Les germes se forment par « collage » entre les atomes du gaz. Ceci nécessite le passage d'une barrière d'énergie. Comme le processus est activé thermiquement le taux de nucléation J , c'est-à-dire le nombre de germes stables créés par unité de temps, suit une loi d'Arrhenius $J(T) \propto e^{\frac{-\Delta G^*}{k_B T}}$. Le coefficient de proportionnalité comporte le taux de collisions entre les atomes du gaz, un facteur correctif de correction dit facteur de Zeldovich et la densité d'atomes $n_{\text{métal}}$,

$$J(T, n_{\text{métal}}) = \left(\sqrt{\frac{\Delta G^*}{3\pi n^{*2} k_B T}} \right) \times \left(n_{\text{métal}} 4\pi r_{\text{at}}^2 \sqrt{\frac{3k_B T}{m_{\text{at}}}} \right) \times \left(n_{\text{métal}} e^{\frac{-\Delta G^*}{k_B T}} \right), \quad 38.$$

Zeldovitch taux de collisions loi d'Arrhenius

où r_{at} et m_{at} sont le rayon et la masse d'un atome de l'espèce considérée. Le facteur de Zeldovich prend en compte le fait que dans l'état stationnaire la concentration de germes précurseurs n'est pas la concentration à l'équilibre [Val05, Bra97].

Le taux de nucléation est maximal pour une certaine température. Cela signifie que pour une trop faible température la diffusion à l'intérieur du gaz est trop faible pour permettre aux germes instables de grossir et de devenir ainsi stables. Il y a trop peu de collisions entre les atomes pour que les germes stables apparaissent. Pour les hautes températures, la taille critique devient très grande et les germes ne peuvent devenir stables. Ils perdent des atomes par évaporation avant d'atteindre la taille critique.

Les valeurs des énergies de surfaces pour différents métaux sont tabulées dans la littérature [Vit98] mais les valeurs pour l'enthalpie de vaporisation $\Delta\mu$ sont plus difficiles à trouver. Généralement $\Delta\mu$ est exprimé en fonction de la pression P et de la pression de saturation P_s . Les valeurs pour la pression de saturation tabulées dans la littérature sont valides dans une gamme de température variant typiquement de 300 K à plus de 1000 K mais elles ne peuvent être extrapolées à 77 K sans donner des résultats aberrants [Que10]. La solution appliquée est d'utiliser, entre autres, la relation de Clapeyron

$$\Delta\mu = k_B T \ln\left(\frac{P}{P_s}\right) = \frac{H_T}{v_{\text{at}} N_A} \left(1 - \frac{T}{T_{\text{vap}}}\right), \quad 39.$$

où N_A est le nombre d'Avogadro et H_T l'enthalpie de vaporisation à la température T , que l'on suppose indépendante de la température. La valeur de H_T est de l'ordre de 300 kJ/mol pour les matériaux usuels et elle varie peu sur la plage de température en question. T_{vap} est la température de vaporisation et v_{at} le volume correspondant à un atome. L'information sur les conditions de sursaturation de la source est contenue dans le terme T_{vap} , qui correspond à la température d'équilibre solide/vapeur du métal à la pression de la source. Comme on ne connaît pas cette valeur, on a choisi d'utiliser la température extrapolée à la surface de la cible (voir le paragraphe « Mesure du profil de température »). Pour le cobalt on utilise les valeurs thermodynamiques suivantes : $\sigma_s = 2.53 \text{ J/m}^2$ et $H_T = 428 \text{ kJ/mol}$ [Vit98, Kna91].

Dans la figure 2.6 on observe que la nucléation a lieu autour d'une température bien précise. Cette température de nucléation dépend de la température d'équilibre vapeur/solide T_{vap} .

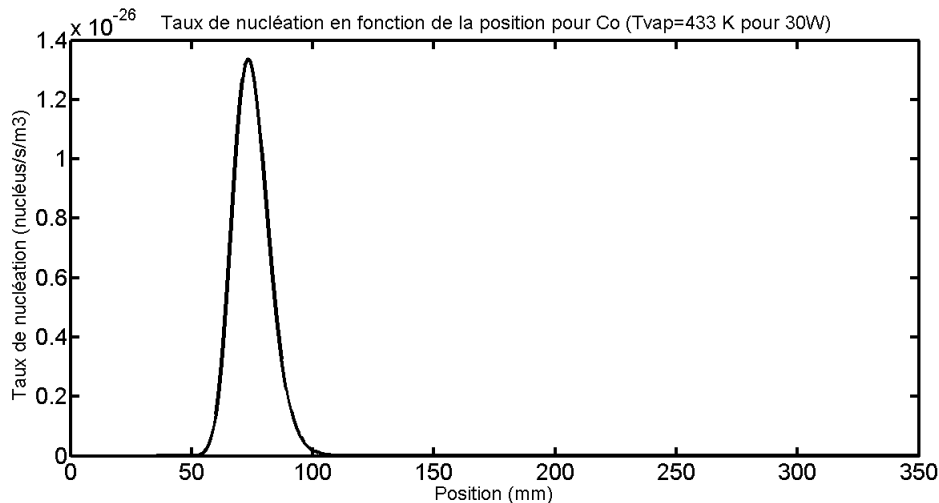


Fig. 2.6. Taux de nucléation pour le cobalt en fonction de la position dans la source.

2.2.3 Mesure des paramètres de la source

Un paramètre à considérer lorsqu'on décrit la nucléation et la croissance des agrégats est la pression partielle des atomes provenant de la cible. Cette pression est difficile à mesurer, mais on peut l'évaluer à partir de la quantité d'atomes arrachés lors du processus de pulvérisation. Cette dernière quantité est définie par le rendement de pulvérisation, soit le rapport du nombre d'atomes arrachés au nombre d'ions incidents (mesuré par le courant de la décharge). Ce rendement est tabulé en fonction des matériaux et de la tension d'accélération. On trouve dans la littérature [Cha80] les valeurs pour les matériaux usuels.

On peut évaluer le taux de pulvérisation en mesurant la perte de poids des cibles, après plusieurs heures d'utilisation. Considérant la puissance moyenne du magnétron au cours du temps on peut en déduire un taux de pulvérisation, qui est du même ordre de grandeur que les valeurs tabulées (0.7 atome de cobalt par ion argon frappant la surface, pour une tension d'accélération de 250 V). Dans notre cas, avec une tension de l'ordre de 230 V et une puissance de 30 W on a $I = 0.24 \text{ A} = 0.24/1.6 \times 10^{19}$ soit 1.5×10^{18} ion/s et avec un rendement de 0.7 atome/ion [Cha80] on pulvérise donc environ 10^{18} atomes par seconde. Pour connaître la pression partielle de métal, il faut comparer ce flux d'atomes de métal au flux d'atomes d'argon. Pour cela il faut revenir à la définition de l'unité de débit utilisée. Un centimètre cube standard par minute (sccm) correspond au passage en une minute du nombre de molécules qui seraient comprises dans un volume de 1 cm^3 dans les conditions normales c'est-à-dire à 0°C ,

soit 273.15 K et sous 1 atmosphère, soit 1013.25 mbar. En supposant que l'argon est un gaz parfait on trouve que notre débit moyen de 120 sccm correspond à 5.4×10^{19} atomes/s. Ainsi les atomes de métal sont dilués par un facteur 50 dans l'argon, ce qui permet de faire une approximation utile : entre deux collisions d'un atome de métal avec un autre atome de métal, cet atome ou l'agrégat formé dans la collision a le temps de retrouver la température du gaz et d'« oublier » la première collision. Autrement dit la thermalisation est efficace. Par la suite nous supposerons que la seule fonction du gaz d'argon est cette thermalisation et nous ne considérerons plus que les collisions entre atomes métalliques.

Pour la modélisation de la croissance des agrégats on a aussi besoin du profil de température entre le magnétron et la sortie de la source. Comme on l'a vu plus haut, la source est constituée d'un cylindre de 10 cm de diamètre; les parois de ce cylindre sont refroidies par une circulation d'azote liquide. Un flux d'argon est injecté via le magnétron ; un diaphragme de 4 mm environ de diamètre ferme le tube à son extrémité. Une puissance de 10 à 100 W est consommée par le magnétron. La température de l'argon est élevée près du magnétron puis diminue le long du cylindre jusqu'à une valeur limite de 80 K environ, à la sortie du cylindre.

Un thermocouple de type K (chromel-alumel) a été fixé à l'extérieur de la source et inséré à travers le diaphragme sur une longueur de 12 cm environ à l'intérieur de la source (Fig. 2.7). Le thermocouple a été introduit à partir de l'aval du flux de gaz pour minimiser les perturbations dans le flux de gaz. Le magnétron étant mobile, il a été possible de mesurer la température pour différentes distances thermocouple-magnétron, ce qui est plus facile que de déplacer le thermocouple. Plusieurs balayages ont été effectués, en fonction de la puissance magnétron, du débit d'argon et de la pression.

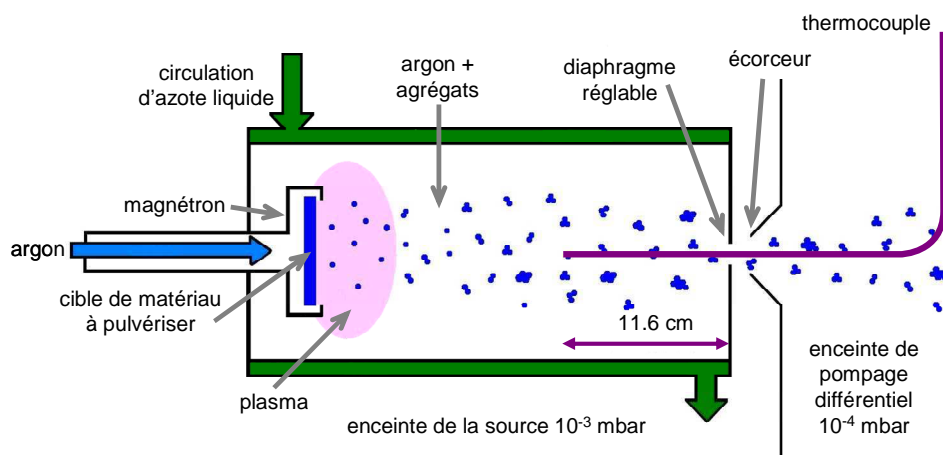


Fig. 2.7. Montage expérimental pour la mesure du profil de température.

Pour réduire au maximum les erreurs de mesures dues à la dynamique tout en conservant un temps de manipulation raisonnable, les mesures ont été effectuées à des intervalles de temps fixe (1 min 30s). Les balayages ont toujours été effectués dans le sens des températures croissantes pour éviter l'incidence des constantes de temps de refroidissement qui sont très longues sous vide. La précision sur les valeurs est de l'ordre de 10 K.

Il ressort de ces mesures que la puissance du magnétron modifie fortement la température à l'intérieur de la source (Fig. 2.8). Par contre le débit et la pression n'ont qu'une faible influence sur le profil de température. La température au voisinage de la cible est de l'ordre de 460 K pour la puissance de 30 W que nous avons utilisée.

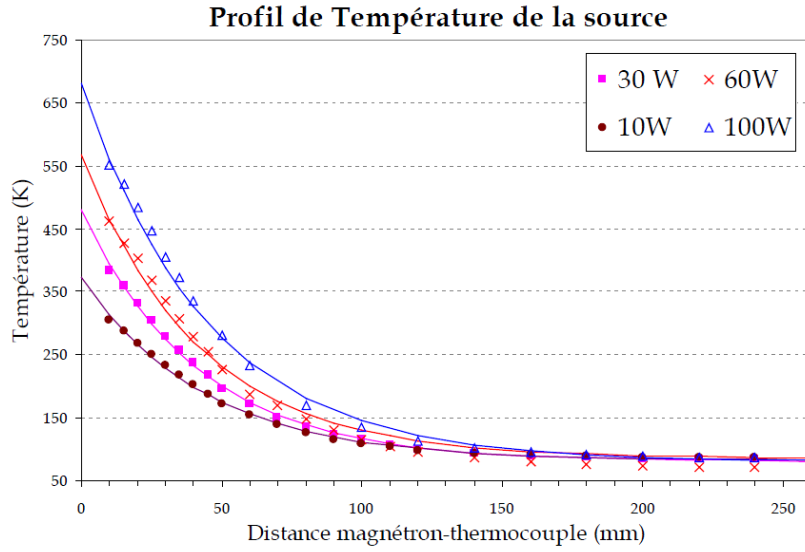


Fig. 2.8. Profil de température expérimental dans la source en fonction de la puissance du magnétron.

L'ajustement de courbes exponentielles décroissantes sur les données expérimentales est tout à fait acceptable. On observe empiriquement que la température extrapolée à la surface du magnétron évolue en racine de la puissance. Les températures calculées sont données en fonction des deux paramètres importants, à savoir la puissance du magnétron P et la position x du magnétron dans la source,

$$T_{\text{fit}}(x) = 82 \text{ K} + (T_0(P) - 82 \text{ K}) e^{\frac{-x(\text{mm})}{43 \text{ mm}}}, \text{ avec : } T_0(P) = 203 \text{ K} + 44\sqrt{P(\text{W})}. \quad 40.$$

2.2.4 Croissance

Pour expliquer la taille des agrégats obtenus la formation des germes et leur distribution en taille ne suffisent pas. Les germes, une fois apparus, grossissent. C'est la phase de croissance. Les agrégats grossissent par collisions avec des atomes ou avec d'autres agrégats.

Une description générale du phénomène de croissance existe déjà dans la littérature. Ce formalisme est commun à un grand nombre de situations expérimentales. Par exemple la formation d'îlots à la surface d'un substrat par dépôt d'atomes dans un bâti d'épitaxie, ou pour notre cas, la croissance d'agrégats en phase gazeuse.

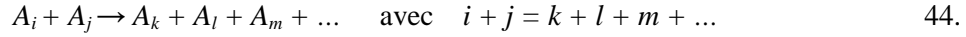
On commence par une description d'un cas général du modèle. On considère un ensemble de particules de taille variable, en mouvement les unes par rapport aux autres. L'évolution du nombre de particules d'une taille k est déterminée par les collisions entre les particules



Les réactions qui entraînent la création d'une particule de taille k sont la rencontre d'un agrégat de taille $(k-1)$ avec un atome seul (Équ. 41) et la rencontre d'un agrégat de taille i (pour $i < k$) avec un agrégat de taille $k-i$ (Équ. 42). Une particule de taille k est perdue suite à la rencontre de n'importe quelle autre particule.

D'autres réactions sont envisageables. L'évaporation d'un atome à la surface d'un agrégat (Équ. 43) permet, par exemple, d'évacuer un excédent d'énergie. Des processus de désintégration par collision sont aussi possibles (Équ. 44). Les deux réactions ne sont

généralement pas prises en compte dans les modélisations. L'évaporation peut se décrire par un taux de collage moins important. En revanche les réactions plus complexes comme la désintégration sont dans notre cas moins probables et négligeables.



L'équation 45, proposée par Smoluchowski [Smo17], décrit l'évolution temporelle d'un tel système. Elle exprime la variation dans le temps dn_k/dt du nombre d'agrégats de taille k . La matrice $K(i,j)$, appelée selon le contexte noyau ou constante de réaction, représente la probabilité de réalisation de l'évènement considéré.

$$\frac{dn_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i+j=k} K(i,j)n_i n_j - n_k \sum_{i=1}^{\infty} K(i,k)n_i. \quad 45.$$

création taille k perte taille k

L'équation comporte un terme de peuplement et un terme de dépeuplement, correspondant à la création ou à la perte d'un agrégat de taille k .

Une solution analytique de l'équation a été donnée par Smoluchowski dans le cas où les $K(i,j)$ sont indépendants de la taille des agrégats, c'est-à-dire $K(i,j) = K$. Pour la résolution du cas général il faut faire un calcul sur ordinateur.

2.2.5 Croissance par adjonction d'atomes

Pour comprendre la croissance on commence par présenter un modèle simple. Considérons la croissance d'agrégats en ne tenant compte que des collisions d'agrégats avec des atomes seuls. Nous verrons que cette restriction drastique valide cependant le modèle.

La croissance d'agrégats en trois dimensions à partir de collisions d'atomes en phase vapeur est analogue à la croissance d'agrégats en deux dimensions pilotée par la mobilité d'atomes déposés sur une surface, situation qu'on peut rencontrer dans un bâti d'épitaxie. La figure 2.9 illustre la modélisation.

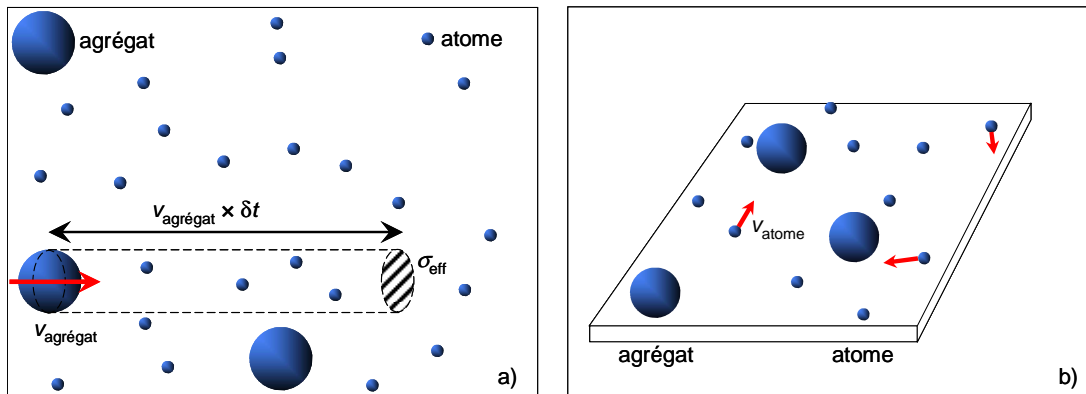


Fig. 2.9. a) Modèle de croissance par adjonction d'atomes en phase vapeur ;
b) modèle de croissance dans le cas d'un dépôt par épitaxie.

La croissance peut être comprise comme un processus aléatoire. La collision entre un agrégat de taille k et un atome est un évènement ayant une certaine probabilité, notée $A(k)$. Du fait de la thermalisation on suppose la perte de mémoire du système entre collisions successives de sorte que les évènements sont indépendants. Cette probabilité s'exprime comme le nombre moyen de collisions par unité de temps ou comme l'inverse du temps caractéristique entre deux collisions. $A(k)$ est égal au terme $K(k,1) \times n_1$ de l'équation de Smoluchowski, les autres termes $K(k,i)$ pour i quelconque étant nuls.

La section efficace de collision est $\sigma_{\text{eff}} = \pi (r_{\text{at}} + r_{\text{agrégat}})^2$ pour des particules sphériques sans interactions. Si l'on écrit le rayon de l'agrégat $r_{\text{agrégat}}$ en fonction du nombre d'atome k et du rayon d'un atome r_{at} on trouve $\sigma_{\text{eff}} = \pi r_{\text{at}}^2 (1 + k^{1/3})^2$.

Un agrégat collera pendant un temps δt tous les atomes présents dans un cylindre dont le volume est le produit de la section efficace et de la distance $v_{\text{agrégat}} \times \delta t$ parcourue par l'agrégat pendant cette unité de temps (zone entouré de pointillés dans la figure 2.9a). Donc $A \times \delta t = \sigma_{\text{eff}} \times v_{\text{agrégat}} \delta t \times n_{\text{métal}}$. La vitesse est la vitesse thermique de l'agrégat, avec une répartition de Boltzmann de l'énergie,

$$v_{\text{agrégat}} = \sqrt{\frac{3 \cdot k_B \cdot T}{m}}, \text{ avec } m = \frac{m_{\text{at}} \cdot m_{\text{agrégat}}}{m_{\text{at}} + m_{\text{agrégat}}} = \frac{k \cdot m_{\text{at}}}{1 + k} \approx m_{\text{at}}. \quad 46.$$

La masse m est la masse réduite du système atome-agrégat [Vil93]. Cela revient à faire l'hypothèse que les agrégats sont immobiles et que seuls les atomes bougent (situation du bâti d'épitaxie, figure 2.9b).

Pour calculer la densité d'atomes on tient compte de la loi des gaz parfaits $n_{\text{métal}} = P_{\text{métal}} / k_B T$ ou $P_{\text{métal}}$ est la pression partielle de métal dans la source. Ainsi on écrit le taux de collisions moyen

$$A(k, T, P_{\text{métal}}) = \underbrace{\pi r_{\text{at}}^2 (1 + k^{1/3})^2}_{\text{section efficace}} \cdot \underbrace{\sqrt{\frac{3 k_B T}{m_{\text{at}}}}}_{\text{vitesse}} \cdot \underbrace{\left(\frac{P_{\text{métal}}}{k_B T} \right)}_{\text{densité}}. \quad 47.$$

La statistique de Poisson donne la probabilité d'avoir eu k événements après un temps t , avec une fréquence moyenne d'apparition des événements A_0

$$P(k, t) = \frac{(A_0 t)^k}{k!} e^{-A_0 t}. \quad 48.$$

Multipliant cette probabilité par le nombre initial de germes, nous obtenons la distribution de taille des agrégats après un certain temps t . En effet, en supposant que toutes les collisions sont suivies d'un collage et que la taille critique des germes est égale à 1, un agrégat ayant eu k événements est un agrégat de k atomes.

Cette loi s'utilise avec une probabilité uniforme $A = A_0$, supposé constante. Nous utilisons pour A_0 la valeur de A au début de la croissance. Cette simplification est nécessaire et nous verrons par la suite qu'elle est raisonnable.

Un script *Matlab*[®] a été proposé par E. Quesnel [Que10] pour une source d'agrégats similaire à la nôtre. Il permet de réaliser une modélisation du phénomène de nucléation, puis de la croissance des agrégats et donne *in fine* la distribution en taille des agrégats. Le script de Quesnel a été adapté à la source du laboratoire. Les résultats sont présentés ci-dessous.

2.2.6 Résultats du modèle

Il est intéressant de connaître les ordres de grandeur des différentes grandeurs physiques dans la source. Connaissant le débit d'argon injecté dans la source et la pression d'argon, on estime la vitesse macroscopique du gaz à une fraction de mètre par seconde (environ 60 cm/s). La zone de croissance est longue de 35 cm, d'où un temps de résidence de l'ordre de 0.5 s.

Ce qui importe pour la croissance, c'est la fréquence des collisions. Calculons d'abord le libre parcours moyen d'un atome d'argon dans l'argon à la pression p et à la température T . Il

vaut $\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{k_B T}{4\pi r^2 p}$ où $r = 0.6 \times 10^{-10}$ m est le rayon équivalent de l'atome d'argon [Oer07]. La

vitesse moyenne des atomes d'argon vaut $\bar{c} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_{Ar}}}$ où $m_{Ar} = 40 \times 1.66 \times 10^{-24} = 6.64 \times 10^{-24}$ g

est la masse de l'atome d'argon. Pour des conditions typiques $T = 80$ K et $p = 0.15$ mbar, λ vaut 0.15 cm et \bar{c} vaut environ 200 m/s. Le nombre de collisions par seconde est $z = \frac{\bar{c}}{\lambda}$, soit

ici 1.6×10^5 collisions par seconde, soit encore 8×10^4 collisions pendant le temps de résidence. Si on suppose pour simplifier que l'atome de métal a même masse et même section efficace que l'atome d'argon, les collisions avec les atomes de métal étant 50 fois moins fréquentes, on en attend 1600 environ pendant le temps de résidence. Évidemment lorsque les agrégats se forment la section efficace de collision augmente et le nombre de collisions également. La taille moyenne des agrégats observés dans ces conditions étant de l'ordre de 4000 atomes, on peut conclure que ce modèle simple permet de retrouver les ordres de grandeur de la taille des agrégats obtenus.

La loi de Poisson donne, pour les agrégats apparus à la position x , une certaine distribution de taille. La modélisation de la nucléation donne le nombre d'agrégats apparus pour chaque position dans la source. En sommant les distributions obtenues pour chaque position de la source, tout en les pondérant par les taux de nucléation respectifs, on obtient la distribution de taille. Dans ce calcul le taux de croissance moyen est pris constant et égal à celui où a eu lieu la nucléation. Les distributions obtenues sont présentées à la figure 2.10, pour un débit de 80 sccm et une pression de 0.1 mbar, une puissance magnétron de 30 W et une tension sur la cible de 245 V. On trouve un maximum de la distribution autour de 4600 atomes soit 4.6 nm. Ce résultat est à comparer au spectre expérimental de la figure 2.5. On remarque que les distributions simulées sous-estiment la dispersion en taille des particules, mais que les ordres de grandeurs sont bien retrouvés.

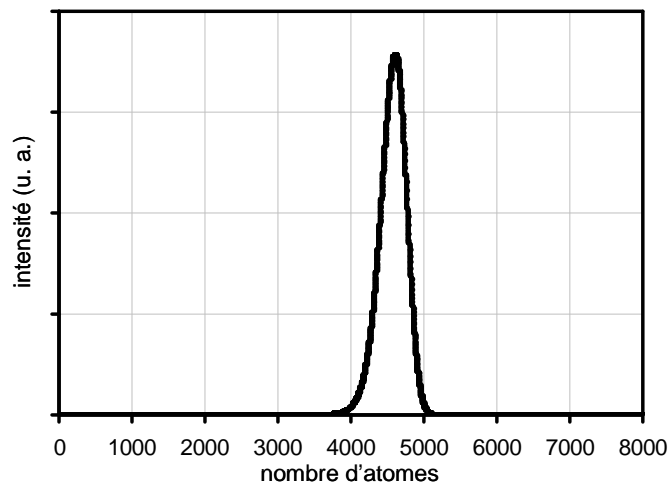


Fig. 2.10. Distribution de taille calculée pour des agrégats de cobalt.

2.2.7 Structure des agrégats – agrégats de cobalt

La structure des agrégats de cobalt produits par la source du Laboratoire a été étudiée lors d'une précédente thèse [Por06]. Quelques observations importantes peuvent être rappelées. Tout d'abord, dans la gamme de taille des quelques nanomètres, les agrégats de cobalt produits par la source n'ont pas la structure cristalline que présente le matériau massif. La contribution de l'énergie de surface est très importante, de sorte que la particule adopte une forme icosaédrique, permettant de n'exposer en surface que des faces d'énergie minimale similaires

aux faces d'orientation (111) du réseau cubique à faces centrées (cfc). Cette forme consiste en un assemblage multi-maclé de 20 tétraèdres cfc. L'assemblage de 20 tétraèdres parfaits ne peut toutefois former un icosaèdre, il reste un « vide » qu'on appelle défaut de fermeture. Les tétraèdres se déforment donc pour supprimer ce vide, au prix de contraintes dans le réseau. Jusqu'à une certaine taille de l'ordre de quelques nanomètres, le gain d'énergie de surface compense le coût que représentent ces contraintes. La structure a été observée par Ino pour des agrégats d'or formés par dépôt atomique sur un cristal de NaCl clivé sous ultravide [Ino66]. La forme icosaédrique de nos agrégats de cobalt a été observée en microscopie électronique à haute résolution [Mor03] pour des agrégats de taille 4 à 6 nm. Cela est compatible avec les résultats de Kitakami [Kit97], qui a observé en microscopie électronique des agrégats de cobalt icosaédriques pour les diamètres plus petits que 10 nm, puis des agrégats cfc jusqu'à 30 nm et enfin des agrégats de structure hexagonale à partir de 30 nm. Les résultats de microscopie ont été confirmés par des mesures de diffraction aux grands angles en incidence rasante utilisant le rayonnement synchrotron [Por06] : la position et l'intensité des différentes raies du spectre sont bien reproduites par une simulation numérique de la structure icosaédrique de l'agrégat. La méthode de simulation utilise un modèle atomistique pour minimiser l'énergie à partir de potentiels atomiques semi-empiriques [Deu95]. Le calcul a été appliqué aux agrégats de cobalt produits au Laboratoire [Mor07]. Les spectres de rayons X sont ensuite simulés : à partir de la position des atomes dans l'agrégat on calcule la fonction de corrélation de paires des atomes puis par une transformée de Fourier la fonction d'interférence, d'où l'on peut déduire le spectre de diffraction d'une assemblée d'agrégats disposés aléatoirement [Wag78].

La structure icosaédrique des agrégats a une influence sur la manière dont il s'oxyde, comme on le verra plus loin, mais également sur ses propriétés magnétiques.

2.2.8 Agrégats cœur-coquille Co/CoO

L'oxydation de petites particules de cobalt conduit à une structure appelée « cœur-coquille », constituée d'un cœur de cobalt entouré d'une coquille d'oxyde. C'est d'ailleurs dans des particules de cobalt oxydées de 20 nm de diamètre qu'a été mis en évidence l'effet du couplage d'échange sur les cycles d'aimantations [Mei56].

Deux oxydes de cobalt peuvent se former CoO et Co₃O₄. Ils sont tous deux antiferromagnétiques, le premier avec une température de Néel de 290 K, le second de 40 K. Les mesures magnétiques sur les particules de cobalt oxydées à température ambiante [Mei56, Mor04] montrent qu'on forme très majoritairement l'oxyde CoO. On a mis en évidence au Laboratoire, grâce à la microscopie électronique, la croissance cet oxyde, partiellement épitaxié sur les faces de l'icosaèdre de cobalt [Por06]. Pour comprendre cette épitaxie on suppose en première approximation que les facettes de type cfc (111) des agrégats ont le paramètre de maille du cobalt cfc, soit $a = 3.548 \text{ \AA}$ [Wyc63a]. Les atomes des plans (111) forment donc un réseau hexagonal où la distance entre voisins est $d_{\text{Co-Co}} = 2.509 \text{ \AA}$ ($d_{\text{Co-Co}} = a \frac{\sqrt{2}}{2}$). L'oxyde CoO cristallise quant à lui dans la structure NaCl avec un paramètre de maille $a = 4.2667 \text{ \AA}$ [Wyc63b]. Les atomes d'oxygène des plans (111) forment encore un réseau hexagonal où la distance entre voisins est 3.017 \AA . La formation d'un oxyde de type CoO correspond donc à un désaccord de maille important, de l'ordre de 20%, qui donne lieu à une distorsion de la maille à la surface du cœur de cobalt. La croissance de Co₃O₄ donnerait un désaccord de maille encore plus fort et n'a pas été observée en microscopie électronique.

2.2.9 Oxydation du cobalt

L'oxydation du cobalt a été étudiée par les méthodes d'analyse de surface sur les couches minces de cobalt hexagonal polycristallin [Wan83] et sur des couches recristallisées de cobalt hexagonal d'orientation (0001), proche de l'orientation (111) du cobalt cfc [Cas82]. Les propriétés magnétiques de ce type de couche oxydée ont été étudiées par Gruyters [Gru00].

La procédure commune à ces études consiste à préparer une surface propre sous

ultravide, puis à l'exposer à une pression d'oxygène, de l'ordre de 10^{-9} à 10^{-5} mbar, pendant un temps choisi pour obtenir une dose d'exposition donnée. L'unité employée pour la dose d'exposition au gaz est le Langmuir (L), qui vaut $1 \text{ L} = 10^{-6} \text{ Torr.s} \approx 1.33 \times 10^{-6} \text{ mbar.s}$.

Avant de poursuivre on peut faire un calcul d'ordre de grandeur pour évaluer à quoi correspond une exposition de 1 L. D'après la théorie cinétique des gaz le nombre de molécules

de gaz qui frappent l'unité de surface à chaque unité de temps est $J_N = p \sqrt{\frac{1}{2\pi k T m}}$ soit pour la

molécule d'oxygène à 300 K et 10^{-6} Torr : $J_N = 3.5 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$. Comme on le verra plus loin, l'oxydation de nos agrégats donne du CoO. On peut calculer le nombre de sites O qu'il faut pourvoir pour créer une face (111) de cet oxyde et en déduire le temps minimum nécessaire pour fournir ces atomes d'oxygène. Comme on l'a vu plus haut, les atomes d'oxygène des

plans (111) forment un réseau hexagonal dans lequel la distance entre atomes est $d_{\text{O-O}} = a \frac{\sqrt{2}}{2}$,

soit 3.017 Å ; la densité des sites atomiques est donc de $1.27 \times 10^{19} \text{ m}^{-2}$. Pour déposer une couche monoatomique d'atomes O permettant de former une monocouche d'oxyde CoO à la surface d'un cristal de cobalt, il faut donc adsorber 6.34×10^{18} molécules par mètre carré, donc il faut que ce nombre de molécules au moins frappent la surface, ce qui correspond à une dose minimum de 1.77 L. Tout cela suppose que le coefficient de collage soit égal à 1 c'est-à-dire que la probabilité pour qu'une molécule frappant la surface soit adsorbée ait pour valeur 1.

Les études de Castro et Wang mentionnées ci-dessus comportent l'analyse des propriétés électroniques par spectroscopie de photoélectrons (XPS) et spectroscopie d'électrons Auger ainsi que l'analyse des liaisons chimiques par spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS). Le modèle qui s'en dégage est le suivant. Dans un premier temps, jusqu'à une dose de 20 L les molécules de O_2 s'adsorbent avec un coefficient de collage de 0.8 environ et se dissocient en atomes d'oxygène. Il ne se forme pas encore de liaison chimique entre Co et O. Au-delà de 20 L l'oxydation commence, ce qui correspond à un transfert d'électrons, signé par le décalage du pic 1s de l'oxygène en XPS et par l'émission d'ions comme CoO^- dans le spectre d'ions secondaires.

2.2.10 Oxydation des agrégats

En ce qui concerne l'oxydation des agrégats, on a vu que dans nos agrégats de cobalt la surface de l'icosaèdre présente vingt faces de cobalt équivalant à des faces cfc de type (111). La formation d'une monocouche d'oxyde transformera ces faces en vingt faces de CoO cfc, également de type (111). Il est intéressant de connaître la dose d'oxygène minimum nécessaire à la formation d'une monocouche d'oxyde sur ce qu'on appelle une monocouche d'agrégats, c'est-à-dire sur une assemblée d'agrégats dont la masse est égale à celle d'une couche d'atomes dont l'épaisseur est égale au diamètre moyen de ces agrégats. Soit ainsi une couche d'épaisseur équivalente 4.4 nm, constituée d'agrégats de cobalt de 4.4 nm de diamètre. On montre facilement que la surface totale des agrégats de cette couche vaut 6 fois la surface sur laquelle cette couche est déposée, donc il faut au moins 10.6 L pour former une monocouche d'oxyde sur ces agrégats. La maille cfc du cobalt est déformée à la surface de l'icosaèdre, avec des variations des distances interatomiques selon que les atomes sont au milieu des faces (maille en tension) ou près des sommets (maille en compression). Il est probable que l'adsorption et la dissociation des molécules d'oxygène en sont modifiées. De plus la formation de la liaison chimique correspond à un transfert d'électrons vers l'oxygène. Lorsque le métal forme le cœur d'un agrégat oxydé et non plus une couche reliée à un réservoir d'électrons, chaque électron fourni à un atome d'oxygène augmente d'une unité la charge du cœur, ce qui rend plus difficile le transfert de l'électron suivant. Ce phénomène de blocage de Coulomb qui ralentit l'oxydation d'une particule peut être décrit dans le cadre du modèle de Cabrera et Mott [Atk85].

2.3 Magnétisme des agrégats

2.3.1 Magnétisme des agrégats de cobalt

Dans un échantillon massif d'un matériau ferromagnétique les spins des atomes ont localement tendance à s'aligner dans une direction commune du fait de l'interaction d'échange, mais sur des distances supérieures au micron, il apparaît des domaines dont les aimantations ont des orientations différentes. Cette structure permet de diminuer l'énergie totale par l'interaction dipolaire entre domaines. Entre domaines voisins apparaissent des parois de domaines, d'une épaisseur variable en fonction du type de paroi, mais toujours supérieure à la dizaine de nanomètres dans le cobalt, à l'intérieur desquelles les spins se retournent progressivement. Le coût énergétique en énergie d'échange lié à la désorientation des spins entre atomes voisins est compensé par le gain en énergie d'interaction dipolaire. Dans un agrégat de cobalt de quelques nanomètres de diamètre il n'y a pas de parois, d'où la présence d'un seul domaine. La particule est dite « monodomaine ». Pour une particule de 4 ou 5 nanomètres tous les spins sont orientés dans la même direction, tandis que pour une taille un peu plus grande on observe que les spins au voisinage de la surface peuvent avoir des orientations perturbées. La structure monodomaine est stable jusqu'à la température de Curie du matériau ($T_C = 1388$ K dans le cas du cobalt) au-delà de laquelle les directions des spins sont désordonnées (paramagnétisme). La direction commune des spins est influencée par la direction du champ, par diverses propriétés du réseau d'atomes et enfin elle peut fluctuer avec la température. Tout d'abord en présence d'un champ magnétique l'aimantation \mathbf{M} de la particule a tendance à s'aligner dans le sens du champ \mathbf{H} , c'est l'énergie Zeeman : $E_Z = -M H \cos\theta$, où θ est l'angle entre l'orientation du champ et celle de l'aimantation (voir figure 2.11, en haut).

Mais l'énergie magnétique d'une particule peut aussi varier en fonction de l'orientation de l'aimantation par rapport aux axes de la particule et présenter un ou plusieurs minimums. C'est ce qu'on appelle l'anisotropie. Les sources d'anisotropie sont multiples :

- L'aimantation de la particule a par exemple une direction préférentielle selon certaines directions cristallographiques. C'est ce qu'on appelle l'anisotropie magnétocristalline.
- D'autre part si une particule n'est pas sphérique il apparaît une anisotropie de forme. Par exemple pour un ellipsoïde allongé l'aimantation a tendance à s'aligner dans le sens du grand axe, qui est alors un axe de facile aimantation. La particule a une anisotropie uniaxiale le long de cet axe privilégié. Si on note α l'angle entre l'axe et l'aimantation, l'énergie d'anisotropie s'écrit $E_A = K \sin^2\alpha$ (voir figure 2.11, au milieu). Pour un ellipsoïde aplati au contraire, l'aimantation a tendance à se placer dans le plan perpendiculaire au petit axe, qui est un plan de facile aimantation. L'aimantation est alors libre de tourner dans ce plan.
- La particule a une surface sur laquelle les atomes sont dans des configurations particulières qui ont une influence sur le magnétisme. Cette surface est généralement une interface au contact d'autres matériaux avec lesquels l'agrégat peut être en interaction. On a donc une anisotropie de surface ou d'interface, qui peut être relativement grande dans le cas des agrégats, du fait du grand nombre relatif d'atomes en surface.
- Enfin il existe encore d'autres sources d'anisotropie comme l'anisotropie magnétoélastique, liée aux contraintes ou déformations du réseau cristallin.

Chacune de ces anisotropies correspond à un terme dans l'énergie totale de la particule. Quand les directions privilégiées par ces différents termes coïncident la situation est assez simple (voir figure 2.11, en bas). Dans la plupart des cas cependant elles sont distinctes les unes des autres : par exemple un petit agrégat de cobalt cfc de forme ellipsoïdale allongée dans la direction (001) a une anisotropie de forme favorisant cette direction puisque c'est le grand axe et une anisotropie magnétocristalline favorisant les axes faciles de la structure, c'est-à-dire les trois familles d'axes (111). La fonction d'énergie devient alors complexe. Dans le cas des particules icosahédriques l'anisotropie comprend une faible anisotropie magnétocristalline, une anisotropie magnétoélastique plus importante du fait des contraintes et surtout une anisotropie

de forme très dépendante du nombre d'atomes puisqu'elle est directement liée au niveau de remplissage de la dernière couche de l'icosaèdre [Mor07]. Il en résulte une forte dispersion des anisotropies dans une assemblée d'agrégats, qui est liée à la dispersion en taille. On peut tout de même assez bien décrire au premier ordre l'anisotropie de la majorité des particules de cobalt que nous étudions par une anisotropie uniaxiale. C'est ce qui ressort des expériences micro-SQUID réalisées au cours des années précédentes [Por08].

La fonction qui décrit l'énergie magnétique d'un petit objet présente ainsi des minimums dans certaines directions, séparés par des barrières d'énergie. Par exemple en bas de la figure 2.11, pour un champ \mathbf{H} donné, appliqué dans le sens de l'axe facile d'une particule d'énergie d'anisotropie $E_A = 2MH$, il y a un minimum relatif à 180° , séparé du minimum absolu à 0° par une barrière dont la hauteur est de l'ordre de MH .

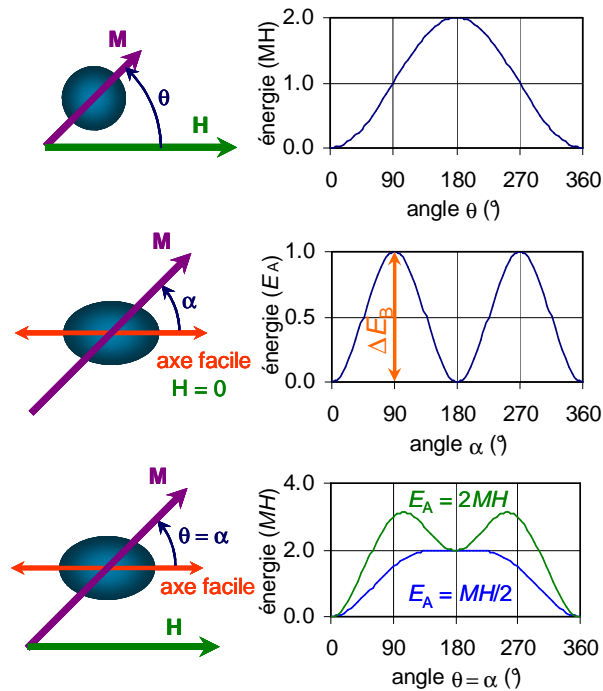


Fig. 2.11. En haut : énergie d'une particule d'aimantation \mathbf{M} dans un champ \mathbf{H} en fonction de l'angle θ entre le champ et l'aimantation en unités de MH . Au milieu : énergie d'une particule uniaxiale d'aimantation \mathbf{M} en fonction de l'angle α entre l'aimantation et l'axe de facile aimantation, à champ nul, en unités de K_A . En bas : énergie de la même particule dans un champ \mathbf{H} aligné sur l'axe facile, en fonction de $\theta = \alpha$ en unités de MH (en bleu : cas où $K_A = MH/2$, en vert $K_A = 2MH$).

Le cycle d'aimantation d'un ensemble de particules a été étudié par Stoner et Wohlfarth [Sto48]. Les particules sont supposées monodomaines, isolées magnétiquement, uniaxiales, avec des axes d'anisotropie orientés aléatoirement. Le retournement est supposé cohérent, c'est à dire que les spins des atomes de la particule restent alignés entre eux pendant le retournement. Le cycle calculé par le modèle est caractérisé par une aimantation de rémanence réduite M_r/M_{sat} de 0.5 et un champ coercitif réduit H_c/H_A de 0.48, H_A étant le champ d'anisotropie défini par $H_A = 2K_A V / M_{\text{sat}}$.

Lorsque la densité des nanoparticules augmente les interactions entre particules apparaissent. Dans l'ordre d'apparition on observe les interactions dipolaires, de longue portée, puis l'interaction d'échange quand les agrégats sont au contact.

2.3.2 Superparamagnétisme

La température a une influence sur la direction de l'aimantation d'une petite particule magnétique. Supposons que la fonction d'énergie de la particule présente deux minimums en fonction de l'orientation de l'aimantation par rapport aux axes de la particule, comme par

exemple dans le cas d'une particule uniaxiale, illustré au milieu et en bas de la figure 2.11. À température nulle la particule est dans un de ces minimums. Lorsque la température s'élève l'aimantation fluctue et peut franchir la barrière d'énergie pour passer d'un minimum à l'autre. C'est ce qu'on appelle le superparamagnétisme. Dans un ensemble de nanoparticules dans lesquelles les interactions magnétiques entre particules sont suffisamment faibles, ce comportement superparamagnétique est décrit par le modèle de Néel, complété par Brown [Née49, Bro63].

Pour particule de volume V , d'énergie d'anisotropie uniaxiale $E = K \sin^2 \alpha$ avec $K = K_A V$, la barrière d'énergie a une hauteur $\Delta E_B = K_A V$ en champ nul (Fig. 2.11, milieu). Elle sépare deux minimums d'énergie à $\alpha = 0$ et $\alpha = \pi$, positions qui correspondent à une aimantation parallèle ou antiparallèle à l'axe facile. Néel a modélisé la constante de temps des fluctuations thermiques de l'aimantation par une loi d'Arrhénius

$$\tau = \tau_0 e^{\left(\frac{\Delta E_B}{k_B T}\right)}, \quad 49.$$

où k_B est la constante de Boltzmann et $1/\tau_0$ une fréquence de l'ordre de 10^9 à 10^{10} Hz.

Sur une échelle de temps très courte devant la constante de temps τ , l'aimantation est stabilisée dans un des minimums. Sur une échelle de temps très longue devant τ , l'aimantation fluctue, passant aléatoirement d'un minimum d'énergie à l'autre ; l'aimantation moyenne est alors nulle et la particule se comporte comme si elle était un « macro-spin » paramagnétique, d'où le nom de superparamagnétisme. Dans l'échelle de temps intermédiaire, la probabilité que l'aimantation n'ait pas passé la barrière pendant un temps t vaut

$$p(t) = e^{-\frac{t}{\tau}}. \quad 50.$$

Ainsi l'aimantation d'une particule est stable pendant un temps caractéristique de l'ordre de τ . Il en résulte que par exemple une mesure d'aimantation sur un agrégat n'a de sens que si on précise quelle est la durée de la mesure. Si on appelle cette durée τ_m on ne peut mesurer une aimantation que si $\tau_m < \tau$. Ainsi pour une énergie de barrière donnée il existe une température maximale, appelée température de blocage superparamagnétique T_B , au dessus de laquelle une mesure d'aimantation faite pendant un temps τ_m donne zéro ; sa valeur est donnée par la relation

$$k_B T_B = K_A V \ln\left(\frac{\tau_m}{\tau_0}\right). \quad 51.$$

Pour un temps caractéristique de mesure $\tau_m = 100$ s et en supposant $\tau_0 = 10^{-9}$ s, on obtient $k_B T_B = 25 K_A V$. La température de blocage superparamagnétique est donc élevée si les agrégats sont gros, ou si l'anisotropie est grande. Le modèle de Néel a été vérifié expérimentalement [Wer97].

Lorsque la densité des nanoparticules augmente les interactions entre particules apparaissent et modifient le superparamagnétisme. L'interaction d'échange entre deux particules sphériques voisines a tendance à aligner leurs aimantations. Tout se passe au premier ordre comme si on avait une particule unique allongée et de volume double. On attend donc que la température de blocage augmente. À la limite une couche compacte d'agrégats se comporte comme un matériau massif et le superparamagnétisme disparaît.

2.3.3 Couplage d'échange dans les agrégats cœur-coquille Co/CoO

Le fait que le cobalt soit ferromagnétique et son oxyde antiferromagnétique a une conséquence importante observée pour la première fois par Meiklejohn et Bean [Mei56] et illustrée sur la figure 2.12.

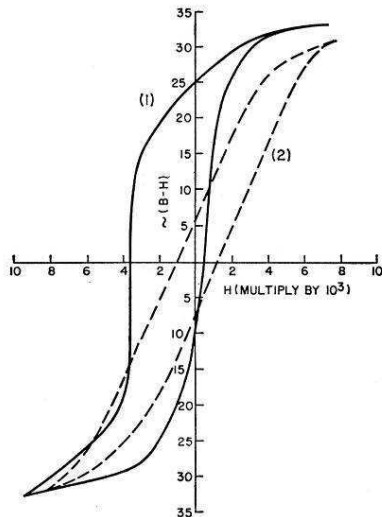


Fig. 2.12. Cycles d'aimantation à 77 K de particules de cobalt oxydées refroidies dans un champ magnétique de 10 kOe (trait plein) ; refroidies sans champ (traits interrompus) [Mei56].

Le cycle d'aimantation de particules oxydées refroidies sous champ présente un décalage dans le sens opposé au champ appliqué pendant le refroidissement tandis que le cycle d'aimantation des mêmes particules refroidies sans champ n'est pas décalé. Le cycle d'aimantation de particules non oxydées n'est jamais décalé, même après un refroidissement sous champ.

C'est l'interaction d'échange qui régit l'orientation relative de spins voisins dans les matériaux. À basse température dans un matériau ferromagnétique comme le cobalt les atomes voisins ont leurs spins orientés dans la même direction. Jusqu'à une température appelée température de Curie T_C cette structure est stable. Au-delà de cette température, qui vaut 1388 K pour le cobalt, le matériau est désordonné magnétiquement et se comporte comme un matériau paramagnétique. D'une façon analogue on observe une transition vers le désordre dans un matériau antiferromagnétique comme CoO : à basse température les atomes de cobalt de plans (111) adjacents ont cette fois leurs spins orientés alternativement dans deux directions opposées (Fig. 2.13). Jusqu'à une température appelée température de Néel T_N cette structure est très stable et difficile à modifier avec un champ magnétique car elle a une grande anisotropie. Au-delà de cette température, qui vaut 290 K pour l'oxyde de cobalt, le matériau est désordonné magnétiquement et se comporte comme un matériau paramagnétique.

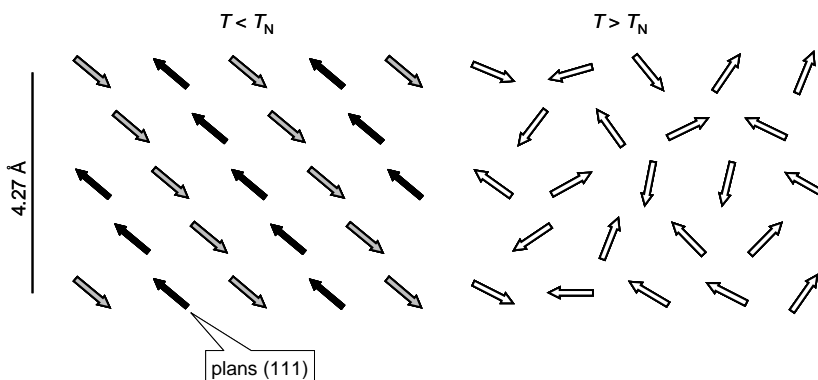


Fig. 2.13. Orientation typique des spins dans un matériau antiferromagnétique, ici : CoO .

À l'interface entre le cobalt et son oxyde c'est encore l'interaction d'échange qui régit l'alignement des spins, par exemple dans un système où un cœur ferromagnétique est entouré d'une coquille antiferromagnétique. Supposons la température de Curie du matériau ferromagnétique plus grande que la température de Néel de l'antiferromagnétique, ce qui est le cas pour le couple Co/CoO . Plaçons le système dans un champ magnétique à une température

inférieure à la température de Curie mais supérieure à la température de Néel, par exemple la température ambiante. Le matériau ferromagnétique est orienté par le champ et à son contact, pendant le refroidissement, le matériau antiferromagnétique est polarisé : il s'aligne sur le matériau ferromagnétique. Une fois le système refroidi, différents comportements sont possibles en fonction de l'anisotropie des deux matériaux et de la géométrie. Si l'anisotropie du matériau antiferromagnétique est grande, l'anisotropie unidirectionnelle induite à l'interface du matériau ferromagnétique provoque le décalage du cycle d'aimantation du ferromagnétique observé par Meiklejohn. Depuis quelques années un regain d'intérêt s'est manifesté pour cette problématique, dans la mesure où cette anisotropie supplémentaire a été proposée pour « vaincre la limite superparamagnétique » [Sku03].

Dans les paragraphes suivants on présente les caractéristiques spécifiques de l'échange dans les nanoparticules cœur-coquille et les observations expérimentales correspondantes [Igl08] :

Augmentation de champ coercitif. Après le refroidissement sous champ au dessous de la température de Néel, le champ coercitif augmente du fait de l'anisotropie unidirectionnelle induite dans le matériau ferromagnétique par le processus de refroidissement sous champ. L'augmentation du champ coercitif doit apparaître même si l'anisotropie de l'antiferromagnétique est petite par rapport à l'énergie de couplage avec le ferromagnétique. En effet les spins du matériau antiferromagnétique sont entraînés par les spins du matériau ferromagnétique pendant le cycle d'hystérésis, mais cela représente un coût en énergie. Pour des nanoparticules Co/CoO de 13 nm une augmentation du champ coercitif d'un facteur deux a été observée [Igl08].

Dépendance avec la taille des particules. Dans les couches minces le couplage d'échange dépend des épaisseurs des couches ferromagnétiques et antiferromagnétiques. De manière analogue dans les systèmes cœur-coquille il dépend de la taille de la partie ferromagnétique (diamètre du cœur) et de l'épaisseur de la coquille antiferromagnétique. L'influence du couplage d'échange augmente avec la diminution de la taille de particule puisque le rapport entre la surface et le volume augmente. Cette dépendance a été confirmée dans des particules de cobalt oxydées de taille variant de 5 à 35 nm [Igl08]. Elle a été également confirmée par Peng et ses collègues [Pen99a, Pen99b, Pen99c, Pen00, Sum05] sur des particules cœur-coquille de Co/CoO de taille comprise entre 6 et 13 nm, dans lesquelles un décalage d'échange de 10.2 kOe et un champ coercitif de 5 kOe sont observés pour les plus petites particules. La taille critique au dessous de laquelle le couplage d'échange disparaît a été mesurée dans le cas d'agrégats cœur-coquille Co/CoO dans une matrice Al₂O₃ [Dob05].

Dobrynin [Dob05] propose le modèle suivant pour expliquer le comportement magnétique dans un système cœur-coquille Co/CoO déposé dans une matrice isolante Al₂O₃. Les propriétés magnétiques sont déterminées par la compétition entre : l'énergie de la partie ferromagnétique comprenant l'énergie Zeeman et l'énergie d'anisotropie, qu'on regroupe en une énergie Zeeman effective $E_{Z\text{eff}}$, l'énergie d'anisotropie de la partie antiferromagnétique E_A et enfin l'énergie d'échange E_{int} de l'interface ferromagnétique-antiferromagnétique. Dans le cas d'un agrégat de rayon R constitué d'un cœur ferromagnétique sphérique de rayon r et d'une coquille antiferromagnétique d'épaisseur $R - r$ ces énergies sont données par

$$E_{Z\text{eff}} = \frac{4\pi r^3}{3} (\mu_F H - K_F) = \frac{4\pi r^3}{3} \varepsilon_Z(H) ; \quad 52.$$

$$\varepsilon_Z(H) = (\mu_F H - K_F) ; \quad 53.$$

$$E_A = \frac{4\pi}{3} K_A (R^3 - r^3) ; \quad 54.$$

$$E_{\text{int}} = 4 \pi \sigma r^2 , \quad 55.$$

où μ_F est l'aimantation spécifique du ferromagnétique, K_F sa constante d'anisotropie

volumique, \mathbf{H} le champ magnétique appliqué, ε_Z la densité d'énergie Zeeman effective, K_A la constante d'anisotropie volumique de l'antiferromagnétique et σ la densité surfacique d'énergie de couplage d'échange.

Si $E_{\text{int}} < E_{\text{Zeff}}$ il y a deux possibilités : 1) $E_{\text{int}} < E_A$: dans ce cas les spins du ferromagnétique tournent et les spins de l'antiferromagnétique sont fixes. Le décalage dû au couplage d'échange est observé ; 2) $E_{\text{int}} > E_A$: le décalage d'échange disparaît. Les spins de l'antiferromagnétique « suivent » les spins du ferromagnétique et on observe une augmentation du champ coercitif.

Quand $E_{\text{Zeff}} < E_{\text{int}}$ il y a aussi deux possibilités : 1) $E_{\text{Zeff}} < E_A$: l'énergie Zeeman n'est suffisante ni pour dépasser l'énergie d'interface ni pour retourner les spins de l'antiferromagnétique. Les spins ferromagnétiques restent dans un état « gelé » par le champ externe et après le refroidissement sous champ le décalage vertical apparaît ; 2) $E_{\text{Zeff}} > E_A$: l'énergie Zeeman est suffisamment grande pour retourner le ferromagnétique et l'antiferromagnétique.

Par conséquent le système est caractérisé par :

- Le retournement de l'antiferromagnétique (AR, pour antiferromagnetic spin rotation) si $E_A < E_{\text{int}}$ et $E_A < E_{\text{Zeff}}$, phénomène observé pour les agrégats gros ou très peu oxydés ;

- Le décalage vertical de l'aimantation (VS, pour vertical shift) si $E_{\text{Zeff}} < E_{\text{int}}$ et $E_{\text{Zeff}} < E_A$. Il est important de préciser que ce décalage est donné par les spins gelés du ferromagnétique. S'il était donné par les spins non compensés de l'antiferromagnétique, pendant le renversement d'aimantation de ferromagnétique la structure des spins de l'antiferromagnétique resterait stable. Le décalage d'échange serait alors observé. Ce phénomène est observé pour des petits agrégats oxydés ou pour des agrégats oxydés presque à cœur ;

- Un décalage d'échange (EB, pour exchange bias) si $E_{\text{int}} < E_{\text{Zeff}}$ et $E_{\text{int}} < E_A$, phénomène observé dans la plage intermédiaire où il y a assez d'antiferromagnétique pour éviter son retournement et pas trop d'oxydation pour conserver un cœur ferromagnétique ;

En dessous d'un certain rayon total de l'agrégat, cette plage d'épaisseur de l'oxyde dans laquelle on peut observer un décalage lié au couplage d'échange disparaît. Ce rayon critique pour EB est

$$R_C = \frac{3\sigma}{\varepsilon_Z} \left(1 + \frac{\varepsilon_Z}{K_A} \right)^{1/3} . \quad 56.$$

Pour une nanoparticule plus petite que cette dimension critique il ne peut pas y avoir de décalage d'échange. Dans le travail de Dobrynin le couple Co/CoO un rayon critique de l'ordre de 6 nm, incompatible en tous cas avec nos expériences qui sont pourtant comparables. Cependant le modèle de cet auteur est très utile pour guider l'intuition des phénomènes.

La dépendance de l'épaisseur de la coquille. L'étude de ce paramètre n'est pas facile pour plusieurs raisons : la formation de la coquille est difficile à contrôler, la coquille est difficile à observer en microscopie, les propriétés magnétiques d'une coquille mince de CoO sont très différentes du matériau massif... En s'inspirant du modèle de Dobrynin présenté plus haut et des modèles sur les couches minces [Igl08] on s'attend à trouver une épaisseur critique de la coquille pour l'observation du décalage de la courbe d'hystérésis. Au dessus de cette limite d'épaisseur le couplage d'échange doit augmenter avec l'épaisseur de la coquille. Cependant comme dans les nanoparticules la coquille croît au détriment du cœur ferromagnétique, au-delà d'une certaine limite il n'y a plus assez d'anisotropie dans le cœur et l'échange disparaît.

L'effet de traînage. L'effet de traînage a été découvert dans les couches minces. Quand les cycles d'hystérésis sont répétés successivement n fois après un refroidissement sous champ, le décalage d'échange décroît progressivement avec n , ce qui suggère que la structure

antiferromagnétique à l'interface de la couche n'est pas dans un état d'équilibre. L'effet de traînage a été observé aussi dans les nanoparticules cœur-coquille. Il est caractérisé par la diminution de champ coercitif sur la branche descendante du cycle d'hystérésis après plusieurs cycles de mesure. Le traînage dépend des propriétés antiferromagnétiques de l'oxyde. Dans les systèmes de nanoparticules Co/CoO [Pen00] l'effet de traînage est très fort entre le premier et le deuxième cycle (perte de 7% du décalage après le deuxième cycle), par la suite il est plus réduit (perte cumulée de 11% après 14 cycles). Une autre caractéristique liée à l'effet de traînage est l'effet de vieillissement sur le décalage d'échange, observé quand après un refroidissement sous champ on attend un temps variable avant de mesurer la courbe d'hystérésis [Igl08].

Plusieurs modèles ont été formulés pour expliquer l'effet de traînage.

Binek [Bin04] considère le traînage comme une activation de la relaxation de la configuration des spins après plusieurs cycles de mesure. Microscopiquement, le traînage est donné par l'orientation de l'antiferromagnétique à l'interface ferromagnétique-antiferromagnétique. Le renversement de l'aimantation du ferromagnétique fait évoluer l'aimantation interfaciale de l'antiferromagnétique vers un état d'équilibre ou au moins vers un minimum local d'énergie. Quelques spins de l'antiferromagnétique, qui dans l'état initial étaient alignés dans la direction du champ appliqué se retournent, entraînés par le renversement du ferromagnétique, mettant le système dans un état métastable avec une aimantation nette plus petite et, en conséquence, un décalage d'échange plus bas. La dépendance du décalage d'échange en fonction du nombre de cycles de mesure n peut se calculer en utilisant l'équation de Landau-Khalatnikov. Il suit alors une loi de puissance $\mu_0 H_{EB} = 1/\sqrt{n}$. Une caractéristique de ce type de comportement est la très lente diminution du traînage en fonction de n .

Un autre modèle intéressant est celui de Hoffman [Hof04] qui a étudié l'effet de traînage dans les systèmes polycristallins et les couches minces. Il a expliqué le traînage en tenant compte du fait que l'anisotropie de l'antiferromagnétique n'est pas unidirectionnelle mais d'ordre supérieur. Hoffman étudie des bicouches Co/CoO dans lesquelles le matériau antiferromagnétique possède deux axes d'anisotropie perpendiculaires. Dans un antiferromagnétique biaxial le refroidissement sous champ stabilise des domaines qui sont non-colinéaires au champ magnétique appliqué comme on peut le voir à gauche de la figure 2.14. Après un premier retournement caractérisé par un champ d'échange élevé, l'antiferromagnétique relaxe dans la configuration la plus proche de la colinéarité avec le champ, ce qui diminue le champ d'échange pour les cycles suivants.

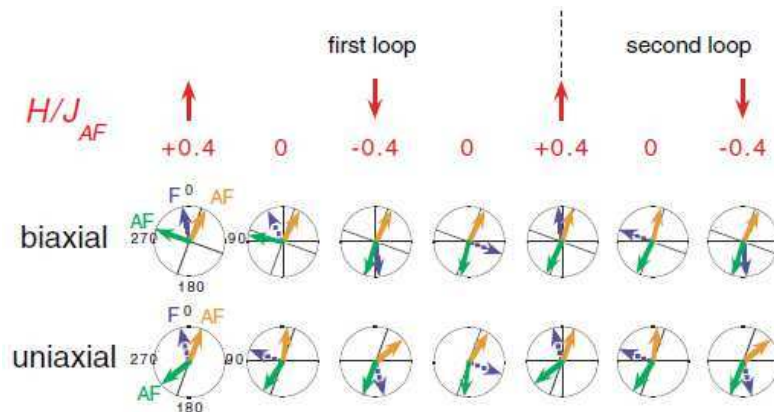


Fig. 2.14. Orientation de l'aimantation à saturation et des rémanences pour les sous-réseaux du ferromagnétique (flèches en pointillés) et de l'antiferromagnétique (flèches pleines) pour le premier et la moitié du deuxième balayage. Les lignes pleines montrent les directions de l'axe d'anisotropie antiferromagnétique [Hof04].

On verra plus loin que ce modèle permet d'expliquer plusieurs de nos observations : 1) le traînage n'est observé que lors du premier balayage ; 2) le champ coercitif en champ croissant est constant ; 3) après le premier retournement, les courbes sont symétriques.

Nowak [Now02], en utilisant une méthode Monte Carlo, a simulé le comportement magnétique d'une couche ferromagnétique couplée à une couche antiferromagnétique comportant des défauts en volume, appelée couche antiferromagnétique diluée. Le couplage d'échange observé est dû aux structures en domaines créées dans l'antiferromagnétique pendant le refroidissement sous champ, qui génèrent un arrangement des spins à l'interface augmentant l'échange. En comparant les résultats de la simulation avec les résultats expérimentaux dans une bicouche Co/CoO, Nowak conclut que l'échange dépend de la dilution de l'antiferromagnétique, dilution qui pourrait aussi expliquer l'effet de traînage par la relaxation de l'aimantation rémanente dans l'antiferromagnétique.

Dans le modèle de structures en domaines les spins non appariés présents dans l'antiferromagnétique servent de points d'ancrage à des parois de domaines AF. La présence de ces domaines se traduit par une aimantation nette dans le volume de l'antiferromagnétique. Les défauts de l'antiferromagnétique créent une structure en domaines, qui favorise un arrangement des spins à l'interface avec le ferromagnétique, source d'un couplage d'échange accru. Par des simulations de type Monte Carlo il a été montré que cette aimantation de volume dans l'antiferromagnétique diminue lors du cyclage de l'aimantation, ce qui se traduit par une décroissance importante du décalage d'échange et par le fait que le cycle d'hystérésis n'est pas fermé dans la partie droite (Fig. 2.15).

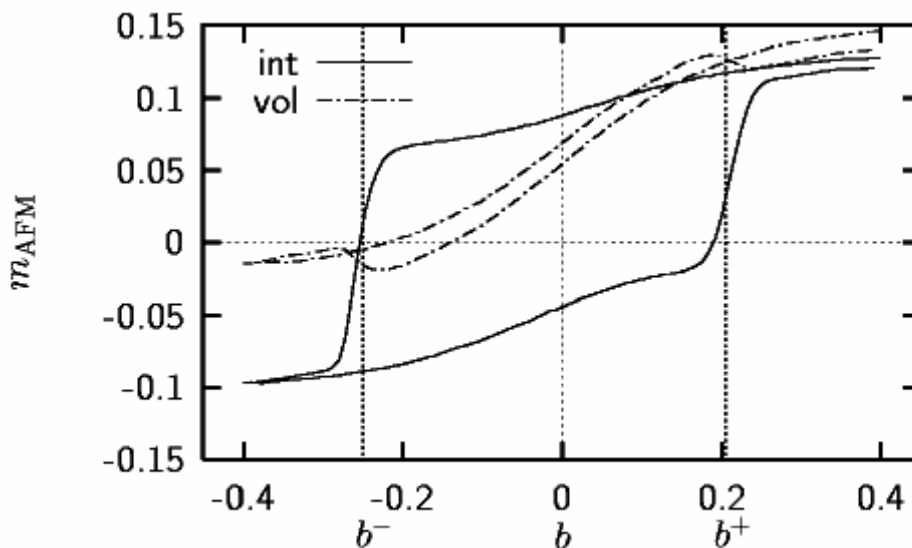


Fig. 2.15. Aimantation nette de l'antiferromagnétique en volume (ligne interrompue) et à l'interface avec le ferromagnétique (ligne pleine) ; b^+ et b^- sont les champs correspondant aux branches croissantes et décroissantes de la courbe de hystérésis [Now02].

La dépendance en température. Le champ d'échange et le champ coercitif dépendent de la température. Comme l'influence de la coquille antiferromagnétique, qui est à l'origine du couplage d'échange, diminue avec la température, le couplage d'échange doit lui-même disparaître quand on arrive à la température de Néel. En réalité, il disparaît à une température appelée température de blocage de l'antiferromagnétique, qui est plus basse que la température de Néel. Dans les nanoparticules, la différence entre la température de Néel et la température de blocage a été attribuée au comportement superparamagnétique de la coquille antiferromagnétique.

Pour les couches minces la dépendance des champs d'échange et coercitif en fonction de la température est linéaire ; pour les nanoparticules cœur-coquille elle est quasi linéaire, comme observé par exemple dans les particules Co/CoO [Igl08]. Une dépendance de type $H_b = H_b(0) (1 - T/T_N)^n$ où $n = 3/2$ a été observée dans des particules Co/CoO, dépendance en accord avec le modèle pour les couches polycristallines qui tient compte de l'instabilité thermique de la coquille antiferromagnétique. Dans les nanoparticules, on tient compte de facteurs intrinsèques à la particule comme la distribution volumique, l'orientation aléatoire des

axes d'anisotropie et les interactions entre particules qui influencent la dépendance en température des champs d'échange et coercitif [Igl08].

La dépendance du champ de refroidissement. Dans les nanoparticules cœur-coquille la dépendance du décalage d'échange en fonction du champ de refroidissement a été observée. Pour les nanoparticules Co/CoO le décalage d'échange augmente quand le champ de refroidissement croît jusqu'à 50 kOe, atteignant des valeurs de 1 à 2 kOe à 300 K, tandis que pour les nanoparticules Fe/FeO le décalage d'échange présente un maximum pour un champ de refroidissement de 5 kOe. L'explication de ce maximum ferait intervenir la nature magnétique désordonnée, dite « glassy », de la coquille qui pourrait être détruite par l'augmentation du champ magnétique ou de la température.

L'asymétrie de la courbe d'hystérésis. Cette caractéristique a été observée dans les bicouches et elle représente l'asymétrie entre les branches descendante et ascendante du champ, après le refroidissement sous champ. L'asymétrie est liée aux différents mécanismes de retournement de spins dans chaque branche. Si sur la branche descendante le retournement des spins a généralement lieu par rotation uniforme, sur la branche ascendante le mécanisme dominant semble être la nucléation et la propagation de parois ou de structures non uniformes. L'asymétrie a été mise en évidence par la réflectométrie de neutrons polarisés dans les bicouches Co/CoO et par la diffusion des neutrons dans les nanostructures patternées de Co/CoO [Igl08].

Le décalage sur la verticale de la courbe d'hystérésis est lié aux moments magnétiques induits. Il a été observé dans des systèmes cœur-coquille comme Ni/NiO et Co/CoO avec des valeurs plus grandes que dans les bicouches. La dépendance linéaire en fonction du décalage d'échange quand la température varie incite à penser que le décalage sur la verticale est proportionnel au le nombre de spins gelés [Igl08].

2.4 Description des échantillons réalisés

2.4.1 Dépôts

Les substrats utilisés sont des échantillons carrés de silicium recouverts d'une couche de 1 à 2 nm d'oxyde natif ou d'un oxyde thermique épais (obtenu par chauffage prolongé dans une atmosphère d'oxygène) d'épaisseur 100 nm environ. La séquence de dépôt décrite ci-dessous est présentée sur la figure 2.16. Juste avant le dépôt des agrégats on dépose sur le substrat une couche d'alumine amorphe (généralement 20 nm) pour disposer d'une surface reproductible, propre, non exposée à l'air et de faible rugosité.

Ensuite, on dépose les agrégats de cobalt qui sont oxydés pendant le dépôt. Au cours des précédentes études portant sur des couches peu denses d'agrégats (taux de couverture inférieur à une couche d'agrégats) la méthode suivie s'inspire de Gruyters [Gru00] : après le dépôt des agrégats le faisceau est interrompu, la pression de base descend alors à quelque 10^{-8} mbar, une pression de 10^{-5} mbar d'oxygène est introduite par une vanne de fuite pendant le temps correspondant à la dose choisie. Pour les mesures de transport dans les agrégats oxydés nous avons dû déposer plusieurs couches d'agrégats, de 4 à 10 couches environ (20 à 40 nm). Si on oxyde les agrégats après le dépôt, les agrégats du fond de la couche risquent de ne pas être oxydés. On a donc choisi d'injecter une pression partielle d'oxygène dans la chambre de dépôt pendant le dépôt. Le vide de base de cette chambre est de l'ordre de 10^{-8} mbar. La pression pendant le dépôt est de l'ordre de 10^{-5} mbar d'argon. Le dépôt dure de 500 à 1500 s. Pour calibrer le débit d'oxygène, on mesure avec un analyseur de gaz le rapport O_2/Ar pour ajuster la pression partielle d'oxygène entre 10^{-8} et 10^{-6} mbar, ce qui donne une dose intégrée de 6 à 2000 L. En fait les premières couches d'agrégats sont plus longtemps exposées que les dernières au flux d'oxygène, mais sont d'autre part progressivement recouvertes de nouvelles couches qui les protègent partiellement. Ainsi la dose d'oxygène calculée n'est qu'un ordre de grandeur.

À la suite de cette oxydation on obtient une couche d'agrégats oxydés en surface. Comme l'agrégat est oxydé une fois déposé et non en vol, il est probable que la couche d'oxyde n'est pas homogène autour de l'agrégat. Il n'est donc pas certain que les agrégats soient strictement « cœur-coquille ». D'autre part les mesures de microscopie réalisées pendant la thèse de C. Portemont montrent que, lorsqu'on voit un contraste sur l'oxyde formé, il est de type CoO, sans qu'on puisse exclure qu'il y ait des zones amorphes. Enfin les mesures de magnétisme confirment la présence d'un oxyde de type CoO comme on le verra plus loin. Après le dépôt-oxydation des agrégats, la couche obtenue est finalement protégée d'une oxydation ultérieure par un dépôt de 20 nm d'alumine.

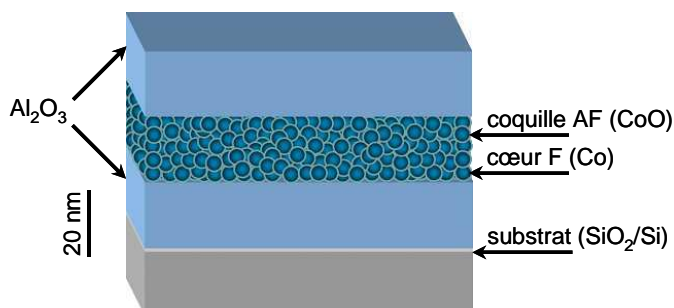


Fig. 2.16. Schéma de l'empilement des couches dans un échantillon type.

Dans le tableau 2.1. sont présentés les échantillons réalisés pour cette étude. Pour chaque échantillon on indique le type de substrat, le diamètre moyen des agrégats mesuré avec le spectromètre à temps de vol, l'épaisseur du dépôt, la pression totale pendant le dépôt, la pression d'oxygène pendant le dépôt, le temps de dépôt et la dose intégrée d'exposition à l'oxygène.

Tableau 2.1. Paramètres de dépôt des échantillons réalisés.

Échantillon	Substrat	Diamètre agrégats (nm)	Épaisseur dépôt (nm)	Pression dépôt (mbar)	Pression O ₂ (mbar)	Temps dépôt (s)	Dose O ₂ (L)	Composition
F03	Si	4.7	25	1.5×10^{-5}	$2 \cdot 10^{-6}$	620	1650	Co ₅ CoO ₉₅
F06	Si	4.5	20	1.5×10^{-5}	10^{-7}	570	76	Co ₃₅ CoO ₆₅
G60	Si	4.6	(0.9 nm Co/ 0.9 nm Al ₂ O ₃) ₅	1.2×10^{-5}	$< 10^{-8}$	665	< 10	Co ₃₅ (CoO ; Al ₂ O ₃) ₆₅
G20	Si	4	40	1.5×10^{-5}	10^{-7}	900	120	Co ₄₁ CoO ₅₉
H19	SiO ₂	4.7	20	1.8×10^{-5}	10^{-7}	490	65	Co ₄₂ CoO ₅₈
H31	Si	3.9	20	2.6×10^{-5}	$< 10^{-8}$	690	< 10	Co ₄₇ CoO ₅₃
G39	Si	4.7	20	1.5×10^{-5}	$< 10^{-8}$	960	< 13	Co ₅₉ CoO ₄₁
G58	Si	4.4	20	1.5×10^{-5}	$< 10^{-8}$	1470	< 20	Co ₆₇ CoO ₃₃
G88	Si	4.4	(1 nm Co/ 5 nm Ag) ₅	1.5×10^{-5}	$< 10^{-8}$	900	< 12	
H20	SiO ₂	4	20	1.5×10^{-5}	10^{-7}	1320	176	

Les échantillons G60 et G88 sont des multicouches constituées de 5 couches d'agrégats en sandwich dans l'alumine ou dans l'argent. Avec l'échantillon G60 on a simulé un dépôt d'agrégats de cobalt indépendants dans une matrice isolante. Sur le substrat de silicium on a déposé 20 nm d'alumine, puis cinq couches de 1 nm de cobalt, séparées par des couches de 1 nm d'alumine et enfin 20 nm d'alumine.

Pour l'échantillon G88 on a simulé un dépôt d'agrégats de cobalt indépendants dans une matrice métallique. Sur le substrat de silicium on a déposé 20 nm d'alumine, puis une couche de 5 nm d'argent, puis cinq couches de 1 nm de cobalt, séparées par des couches de 5 nm d'argent et finalement 5 nm d'argent et 20 nm d'alumine.

Les échantillons H19 et H20 sont déposés sur 100 nm d'oxyde thermique, en vue de la réalisation d'échantillons lithographiés. Pour l'échantillon H20 les couches d'alumine ont une épaisseur de 10 nm (au lieu de 20 nm).

Pour chaque échantillon on fait quatre dépôts en même temps. Sauf mention contraire quatre substrats de silicium (5.5 mm × 5.5 mm) sont fixés sur la platine porte-échantillon et sont notés : N, S, O, E. Le dépôt est effectué au centre sur une zone de 5 mm × 5 mm. Ce type d'échantillon convient pour les mesures d'aimantation au SQUID (décrites plus bas) et aux mesures de transport avec des contacts macroscopiques.

Pour les échantillons lithographiés on fait le dépôt sur trois substrats : un substrat de 11 mm × 11 mm couvert de 100 nm d'oxyde thermique noté C et deux petits substrats de 5.5 mm × 5.5 mm notés N et S, l'un couvert de 100 nm d'oxyde thermique et l'autre d'oxyde natif. La lithographie impose des substrats de 11 mm de côté afin d'assurer un bon étalage des résines.

Les fractions de cobalt et d'oxyde sont déterminées par les mesures magnétiques en comparant l'aimantation à saturation de la couche à celle qu'on attendrait pour la quantité de cobalt déposée et mesurée avec la balance à quartz [Por06]. L'erreur sur le taux d'oxydation est directement affectée par les erreurs sur l'épaisseur de la couche d'agrégats déposés (de l'ordre de ± 10%) et sur la mesure de l'aimantation à saturation (de l'ordre de ± 5%).

2.4.2 Contacts électriques macroscopiques

Pour la plupart des mesures électriques on a déposé des électrodes de contact comprenant une couche de titane (10 nm) puis d'or (100 à 300 nm) en pulvérisation magnétron, sur un autre bâti du Laboratoire. Le titane sert de couche d'accrochage car l'or ne mouille pas bien l'alumine. Les électrodes sont définies par deux types de masques présentés sur la figure 2.17 : pour les mesures de résistivité on utilise un masque à 2 contacts, de dimensions 2 mm × 4.5 mm, espacés de 0.5 mm (Fig. 2.17a), tandis que pour les mesures d'effet Hall on utilise un masque à 4 contacts dans une configuration voisine de Van der Pauw [Pau58] Dans cette dernière configuration, on peut voir sur la figure 2.17b que les contacts ne sont pas déposés aux coins de l'échantillon. Il faut alors appliquer un facteur de correction sur les mesures, par rapport à la formule originale de van der Pauw, qui est

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} \approx -8.5 \left(\frac{d}{C} \right)^4$$
, où $d = 1.8$ mm est la distance du centre du contact au coin du carré déposé et $C = 5$ mm la longueur du côté de ce carré [Pau89]. Dans notre cas $\Delta\rho/\rho \approx -13\%$.

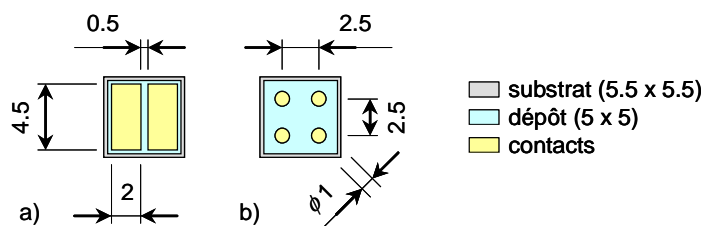


Fig. 2.17. Prises de contact ; a) pour mesures de résistivité ; b) pour mesures de résistivité et d'effet Hall.

2.4.3 Échantillons lithographiés

Lithographie optique

Pour réaliser les barres de Hall destinées aux mesures de transport sur l'échantillon H19 on utilise la lithographie optique. Le protocole est le suivant :

1. Étalage la résine positive AZ5214HS sur l'échantillon (paramètres : vitesse de rotation 4000 tr/min, accélération 2000 (tr/min)/s, temps 60 s) et recuit à 100 °C pendant 90 s.
2. Lithographie optique UV (« hard contact » 4, temps d'exposition 19 s) avec les premiers motifs définissant des barres de Hall de dimensions micrométriques.
3. Développement de la résine avec le développeur « AZ developer » pendant 30 s (proportions 1:1 dans l'eau désionisée), puis rinçage à l'eau désionisée.
4. Recuit à 100 °C pendant 120 s pour durcir la résine.
5. Gravure ionique de la résine pendant 300 s à l'extérieur des barres de Hall par IBE + SIMS (ion beam etching + secondary ion mass spectroscopy, paramètres : angle de 35°, pression 1.8×10^{-4} Torr, rotation 10 tr/min, puissance 300 W) ;
6. Élimination des restes de résine avec acétone, suivi si besoin d'un plasma oxygène pendant 120 s.
7. Étalage de la résine négative AZ5214E sur l'échantillon (paramètres : vitesse de rotation 4000 tr/min, accélération 2000 (tr/min)/s, temps 60 s) et recuit à 100 °C pendant 120 s.
8. Lithographie optique UV (« hard contact » 4, temps d'exposition 16 s) avec les deuxièmes motifs définissant les plots des électrodes de contact.
9. Recuit à 120 °C pendant 120 s.
10. Insolation UV sans masque pendant 25 s (« flood »).
11. Développement de la résine avec le développeur « AZ developer » pendant 35 à 40 s (proportions 1:1 dans l'eau désionisée), puis rinçage à l'eau désionisée.
12. Nettoyage du fond des motifs par gravure ionique (ion beam etching) avec Ar^+ à 400 V, puis dépôt de 20 nm de titane et 200 nm d'or par le procédé d'évaporation par bombardement électronique (paramètres pour Ti et Au : courant 200 mA, tension 400 V, vitesse de dépôt Ti 0.1 nm/s, vitesse de dépôt Au 0.5 nm/s).
13. « Lift-off » : en plongeant l'échantillon dans l'acétone : la résine négative est dissoute et emporte la couche de titane-or sauf au niveau des contacts.

Un schéma de l'échantillon final et une image MEB sont présentés dans la figure 2.18.

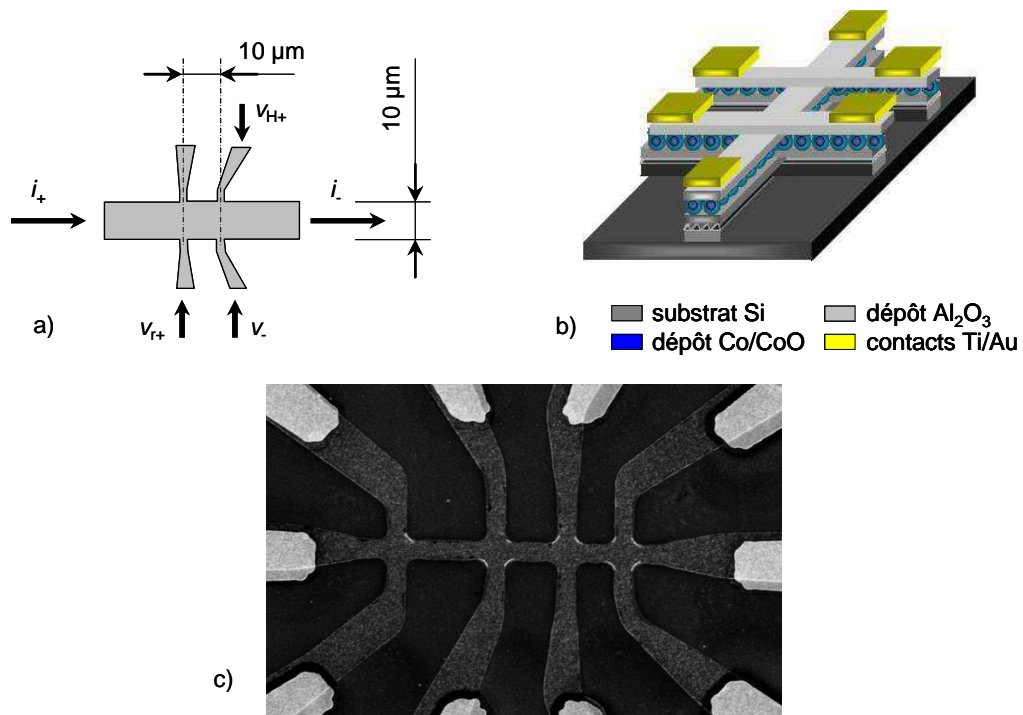


Fig. 2.18. a) Géométrie des pistes lithographiées (échantillon H19C) ; b) vue 3D de la structure de l'échantillon ; c) image MEB après lithographie : au centre des motifs on voit les barres de Hall gravées dans Co/CoO/ Al_2O_3 , sur les cotés on voit les contacts Ti/Au déposés après gravure.

Lithographie électronique

Pour avoir des pistes plus courtes et surtout plus étroites permettant d'injecter une densité de courant plus forte, on a utilisé la lithographie électronique sur l'échantillon H20. Le nouveau protocole est alors le suivant :

1. Dépôt des contacts par le procédé décrit au paragraphe précédent (étapes 7 à 13).
2. Étalage de la résine PMMA 4% (polyméthylmétacrylate, paramètres : vitesse de rotation 4000 tr/min, accélération 2000 (tr/min)/s, temps 60 s) et recuit à 180 °C pendant 300 s.
3. Lithographie électronique pour insoler la résine au niveau des barres de Hall.
4. Développement de la résine dans un mélange [1:3] de MIBK et IPA pendant 30 s, puis rinçage dans IPA pendant 10 s.
5. Nettoyage du fonds des motifs par gravure ionique (ion beam milling) avec Ar^+ à 400 V, puis dépôt de 60 nm d'aluminium par évaporation (paramètres : courant 200 mA, tension 400 V, vitesse de dépôt Al 0.5 nm/s). L'aluminium sert à protéger les barres de Hall de la gravure IBE.
6. « Lift-off » dans un bac chauffant d'acétone à 50 °C pendant 30 minutes : la résine est dissoute et emporte la couche d'aluminium sauf au niveau des barres de Hall.
7. Gravure de l'aluminium et tout ce qui est à l'extérieur de barres de Hall par IBE + SIMS (paramètres : angle -25° , pression 1.8×10^{-4} Torr, rotation 10 tr/min, puissance 400 W, temps 30 min). Le SIMS permet de s'arrêter avant de graver l'alumine au niveau des barres de Hall. Pour cela il faut avoir déposé la même couche d'aluminium sur une couche « leurre » d'un matériau aisément détecté en SIMS, puis graver ensemble les deux couches.

2.5 Mesures d'aimantation

Pour déterminer les propriétés magnétiques des agrégats de cobalt, nous avons réalisé diverses mesures d'aimantation en fonction du champ magnétique et de la température. Dans cette partie nous détaillerons les appareils utilisés, les protocoles suivis et les informations accessibles avec ces types de mesures.

2.5.1 SQUID

Les mesures magnétiques sont réalisées avec un magnétomètre de la société Quantum Design (modèle MPMS). Cet appareil est conçu pour mesurer le moment magnétique d'un échantillon à l'aide d'un dispositif supraconducteur appelé SQUID (Superconducting QUantum Interference Device) [McE94]. Le principe général de fonctionnement est le suivant [Tre99] : l'échantillon placé dans un champ magnétique homogène, se déplace lentement (fréquence maximum 1 Hz) dans un circuit de bobines de détection supraconductrices. Un anneau en matériau supraconducteur comprenant une jonction Josephson capte par induction le flux basse fréquence de ce circuit. Un circuit résonant RF induit un flux RF dans l'anneau du SQUID. Un système de contre-réaction génère un deuxième flux à basse fréquence qui compense les variations provoquées par le déplacement de l'échantillon. L'aimantation de l'échantillon est extraite de ce flux de contre-réaction. Les performances de l'appareil viennent de ce que les variations de flux permises dans l'anneau du SQUID sont quantifiées.

Les unités utilisées sur le SQUID sont les unités du système « cgs emu », qu'on peut transformer en unités S.I. par les formules suivantes :

- moment magnétique : $1 \text{ emu} = 1 \text{ erg/G} = 10^{-3} \text{ A}\cdot\text{m}^2 = 10^{-3} \text{ J/T}$;
- aimantation : $1 \text{ emu/cm}^3 = 10^3 \text{ A/m}$;
- champ magnétique : $1 \text{ Oe} = 10^3/4\pi \text{ A/m}$;
- flux d'induction magnétique : $1 \text{ G} = 10^{-4} \text{ T}$.

Les relations de base sont $B = H + 4\pi M$ en cgs et $B = \mu_0 (H + M)$ en S.I., avec $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ J}\cdot\text{A}^{-2}\text{m}^{-1}$.

Dans la configuration où nous l'utilisons cet appareil permet de mesurer des couches de moment magnétique aussi petit que 10^{-6} emu, déposées sur des échantillons de silicium carrés de taille $5.5 \text{ mm} \times 5.5 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$, dans des champs magnétiques compris entre -55 kOe et $+55 \text{ kOe}$ et dans une gamme de température comprise entre 5 K et 300 K . L'aimantation est mesurée selon la direction du champ et, sauf précision contraire le champ est appliqué selon un axe contenu dans le plan de la couche (configuration dite « parallèle »).

2.5.2 Méthode de mesure

Pour déterminer les propriétés magnétiques des agrégats de cobalt, nous avons réalisé des mesures d'aimantation en fonction du champ magnétique et en fonction de la température. Dans cette partie nous détaillerons les protocoles suivis et les informations accessibles avec ces deux types de mesures.

Mesure en fonction du champ magnétique $M(H)$

La première mesure qui met en évidence le ferromagnétisme est le cycle d'aimantation. En appliquant sur un échantillon un champ magnétique dans une direction, qui varie entre deux extrêmes $+H_{\text{max}}$ et $-H_{\text{max}}$, l'aimantation n'est pas réversible et décrit un cycle d'hystérésis, comme présenté sur la figure 2.19.

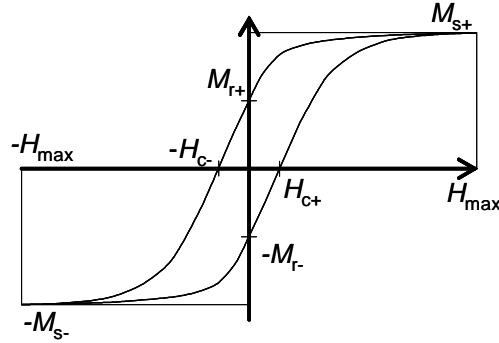


Fig. 2.19. Cycle d'aimantation typique d'une couche d'agrégats ferromagnétiques.

À fort champ l'aimantation s'aligne sur le champ et sature à une valeur $+M_{s+}$ ou $-M_{s-}$, l'aimantation à saturation, pour laquelle tous les spins s'alignent le long du champ. À champ nul en revanche les spins peuvent être dans diverses configurations. Après une désaimantation obtenue en appliquant des cycles successifs d'amplitude de plus en plus faible, l'aimantation à champ nul peut être annulée. Si en revanche on fait décroître l'intensité du champ à partir de $+H_{\max}$ (respectivement $-H_{\max}$) on obtient à champ nul l'aimantation rémanente $+M_{r+}$ (respectivement $-M_{r-}$), pourvu que H_{\max} soit suffisamment fort. Si finalement en partant de $+H_{\max}$ (respectivement $-H_{\max}$) on fait décroître le champ puis on l'inverse, l'aimantation s'annule pour un certain champ inverse $-H_{c-}$ (respectivement H_{c+}), c'est le champ coercitif. Généralement $H_{c+} = H_{c-}$ et $M_{r+} = M_{r-}$.

Les valeurs de l'aimantation à saturation ne dépendent pas de l'orientation relative du champ par rapport à l'échantillon. Par contre l'approche à la saturation, l'aimantation rémanente et le champ coercitif en dépendent.

Pour fixer les ordres de grandeur le moment magnétique à saturation (qu'on appelle par abus de langage aimantation) d'une couche de cobalt de surface 25 mm^2 et d'épaisseur 10 nm vaut $3.5 \times 10^{-4} \text{ emu}$. Le silicium utilisé comme substrat est diamagnétique en première approximation, ce qui donne un signal magnétique négatif proportionnel au champ et indépendant de la température. Cette contribution n'est pas négligeable puisqu'à 30 kOe elle est d'environ $-8.5 \times 10^{-5} \text{ emu}$, déterminée par la pente de la courbe d'aimantation dans la zone à haut champ où la partie ferromagnétique est pratiquement saturée.

Après avoir soustrait ce signal diamagnétique on observe souvent que l'aimantation n'est pas complètement saturée à 30 kOe . Pour tenter d'évaluer au plus juste M_s , l'approche à la saturation est ajustée avec l'expression [Che03]

$$M = M_s \left(1 - \frac{b}{H^2} \right) \quad \text{où} \quad b = \frac{4K_U^2}{15M_s^2}. \quad 57.$$

On a vu plus haut que l'interaction d'échange peut modifier les cycles d'aimantation d'un matériau ferromagnétique au contact d'un matériau antiferromagnétique. Si le système est placé au départ au dessus de la température de Néel de l'antiferromagnétique, en dessous de la température de Curie du ferromagnétique et dans un champ magnétique $+H_{\max}$ qui sature le ferromagnétique et si on refroidit ainsi l'ensemble, le matériau antiferromagnétique « gèle » dans une configuration particulière en franchissant sa température de Néel : les spins à l'interface sont alignés sur le ferromagnétique et déterminent l'ordre magnétique dans l'antiferromagnétique. Ainsi une fois refroidi ces spins gardent la mémoire de la direction de l'aimantation initiale du ferromagnétique.

Lorsque le matériau antiferromagnétique a une grande anisotropie, ce qui est le cas d'un l'oxyde CoO massif par exemple, le matériau ferromagnétique s'oriente plus facilement dans ce sens. Cela se traduit par un décalage du cycle dans le sens opposé au champ appliqué pendant le

refroidissement, soit une augmentation de H_{c-} et de M_{r+} et une diminution de H_{c+} et de M_{r-} , comme on peut le voir sur la figure 2.20.

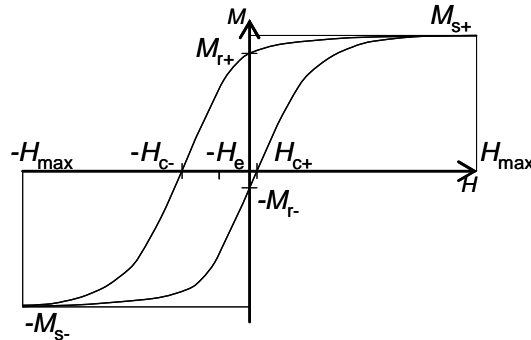


Fig. 2.20. Cycle d'aimantation typique d'une couche ferromagnétique au contact d'un antiferromagnétique, refroidis sous un champ H_{max} depuis une température supérieure à la température de Néel de l'antiferromagnétique.

Tout se passe comme si le cycle était décalé vers la gauche et on définit le décalage d'échange $-H_e$ par

$$|H_e| = \frac{|H_{c+}| - |H_{c-}|}{2}. \quad 58.$$

Les champs coercitifs H_{c+} et H_{c-} des deux branches du cycle sont différents mais on définit encore le champ coercitif par leur moyenne

$$|H_c| = \frac{|H_{c+}| + |H_{c-}|}{2}. \quad 59.$$

On note que le décalage d'échange est aussi associé à des valeurs différentes de M_{r+} et M_{r-} .

Lorsque le matériau antiferromagnétique est imparfait, comme par exemple une matrice de CoO mal cristallisée autour de cœurs de cobalt, certains spins de l'antiferromagnétique à l'interface avec les agrégats s'alignent dans la direction de l'aimantation des agrégats pendant le refroidissement, donnant lieu à une aimantation supplémentaire dans le sens du champ de refroidissement. À froid ces spins suivent partiellement le retournement de l'aimantation des agrégats et donnent donc lieu à une aimantation nulle. Il en résulte un décalage « vertical » de l'aimantation, comme présenté sur la figure 2.21.

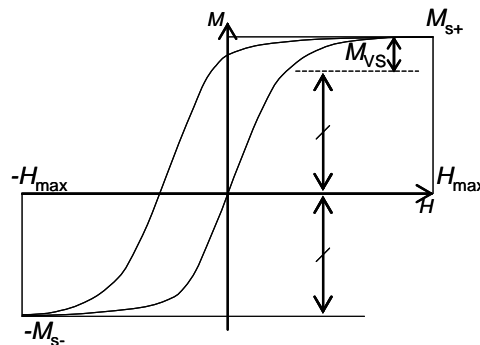


Fig. 2.21. Cycle d'aimantation typique d'une couche ferromagnétique au contact d'un antiferromagnétique imparfait, refroidie sous un champ H_{max} depuis une température supérieure à la température de Néel de l'antiferromagnétique.

Il y a donc une aimantation supplémentaire en champ positif ; on définit le décalage vertical M_{VS} par

$$M_{VS} = |M_{s+}| - |M_{s-}|. \quad 60.$$

Dans toute cette étude, le champ de refroidissement est égal au champ de saturation, en général 30 kOe, à l'exception de certains échantillons non saturés à 30 kOe et pour lesquels nous avons refroidi sous un champ de 50 kOe. Nous avons supposé que le moment magnétique des agrégats de cobalt est égal à celui du massif (soit une aimantation de 1400 emu/cm^3). C. Portement [Por06] a vérifié que la quantité d'agrégats déposés correspond à l'aimantation à saturation des agrégats à basse température, en accord à $\pm 10\%$ près avec la mesure faite sur la balance à quartz.

Mesure en fonction de la température $M(T)$

Les mesures en fonction de la température sont des mesures d'aimantation dans lesquelles le champ est fixé et la température variable. L'avantage de ce type de mesure avec le Squid est qu'il n'y a pas de changements de champ, ce qui réduit fortement le bruit. On distingue les mesures d'aimantation rémanente, faites à champ nul et les mesures dites « zero field cooling / field cooling » (ZFC/FC) faites à champ faible.

Les mesures d'aimantation rémanente

Pour cela le protocole consiste à mesurer successivement deux courbes M_{r-} et M_{r+} de la façon suivante : l'échantillon est saturé en champ négatif, généralement -30 kOe , puis refroidi sous ce champ à partir de la température ambiante. Il est ensuite saturé dans le sens opposé avec un champ magnétique positif de 30 kOe . On mesure alors l'aimantation rémanente en revenant à champ nul pour différentes températures croissantes (branche M_{r-}) en prenant soin de saturer l'échantillon avec le même champ magnétique ($+30 \text{ kOe}$) avant chaque changement de température. Une fois que la température ambiante est atteinte on mesure la branche M_{r+} de la même manière mais en changeant simplement le signe du champ de refroidissement, qui est maintenant positif et d'amplitude 30 kOe .

La forme typique de ces deux courbes est présentée sur la figure 2.22. Cette mesure permet de mettre en évidence la présence d'un couplage d'échange ferro-antiferromagnétique et son évolution en fonction de la température sans avoir à enregistrer le cycle $M(H)$ à chaque température. Dans les échantillons sans matériau antiferromagnétique ou avec un matériau antiferromagnétique désordonné, les branches M_{r-} et M_{r+} sont confondues pour toutes les températures, du fait de la symétrie du cycle d'hystérésis par rapport au champ magnétique. Au contraire, en présence de couplage d'échange, les deux branches sont disjointes jusqu'à la température T_{BAF} où l'échange disparaît. Il y a un cas où cette mesure ne renseigne pas sur l'échange : quand le cycle est carré, l'aimantation rémanente reste à 100% même si le décalage d'échange est modifié. Les couches d'agrégats ayant des rémanences plutôt comprises entre 50 et 80%, nous ne sommes pas concernés par ce problème.

D'autre part ces deux courbes permettent de mesurer la température à laquelle les agrégats deviennent superparamagnétiques : en présence d'une relaxation thermique les rémanences s'annulent quand la température de relaxation superparamagnétique des agrégats est atteinte.

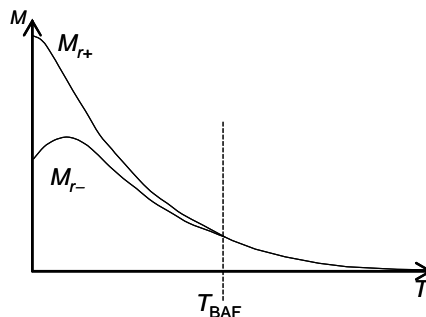


Fig. 2.22. Courbes d'aimantation rémanente typiques d'une monocouche d'agrégats de cobalt, de diamètre 4.6 nm , sous un champ de 100 Oe . Au dessus de T_{BAF} il n'y a plus de couplage d'échange.

Les mesures d'aimantation « zero field cooling/field cooling » (ZFC/FC)

L'échantillon est refroidi sans champ à partir de la température ambiante jusqu'à basse température, au dessous de la température de blocage superparamagnétique des agrégats ferromagnétiques. À basse température un champ magnétique faible est appliqué, typiquement de 100 Oe. On mesure alors à champ constant l'aimantation pour des températures croissantes (branche ZFC). Une fois que la température ambiante est atteinte, on refroidit à nouveau, cette fois sous champ, et on mesure la branche FC de la même manière que la branche ZFC. Un résultat typique pour une monocouche d'agrégats de cobalt de diamètre 4.6 nm sous un champ de 100 Oe est présenté figure 2.23.

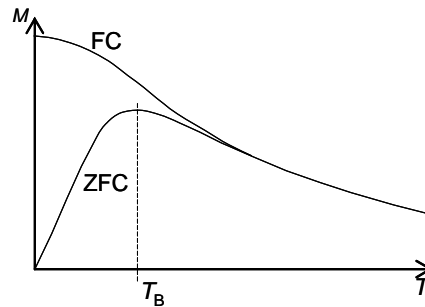


Fig. 2.23. Courbes ZFC/FC typiques d'une monocouche d'agrégats de cobalt, de diamètre 4.6 nm sous un champ de 100 Oe.

Dans les mesures ZFC/FC le champ appliqué est faible par rapport au champ d'anisotropie. Sur la mesure ZFC, avant d'appliquer le champ de 100 Oe, l'échantillon est dans un état d'équilibre thermodynamique : les deux minimums d'énergie correspondant au milieu de la figure 2.11. Lorsque le champ est appliqué l'équilibre est détruit par l'énergie de Zeeman : un des minimums est un peu plus profond et le système essaye d'atteindre l'état d'équilibre par le processus de relaxation. Lorsqu'on augmente la température le taux de relaxation augmente exponentiellement et les moments magnétiques franchissent de plus en plus facilement la barrière pour aller dans le minimum le plus bas : l'aimantation de l'échantillon augmente. Si la température continue à augmenter la différence d'énergie entre les minimums devient petite devant l'énergie thermique et l'aimantation décroît suivant une loi de Curie. Le maximum qui apparaît s'appelle la température de blocage superparamagnétique T_B .

2.6 Mesures de transport

2.6.1 Cryostat

Les mesures de transport ont été effectuées sur un cryostat de la société Cryogenic. Grâce à une bobine supraconductrice on peut appliquer un champ magnétique variant entre - 8 T et + 8 T. L'angle entre le champ appliqué et l'échantillon peut varier entre 0° et 180° . Pour le fonctionnement de la bobine et pour la régulation de température de l'échantillon, le cryostat est pourvu de deux réservoirs isolés, l'un pour l'azote liquide et l'autre pour l'hélium liquide, qui permettent de descendre à une température de l'ordre de 1.9 K. Un système de pompage primaire est utilisé pour régler l'évaporation de l'hélium dans le cryostat. Le porte-échantillon permet de mesurer simultanément deux échantillons à angle variable. Les données sont enregistrées par le logiciel *LabView*.

Les échantillons sont installés sur un porte-échantillon réalisé à partir d'une carte de circuit imprimé en fibre de verre imprégné d'époxy avec des pistes de contacts en cuivre. L'échantillon est collé sur son support avec du vernis spécial cryogénie, puis microsoudé aux pistes de cuivre par des fils en or ou aluminium en fonction de l'échantillon mesuré. Le porte-échantillon est ensuite vissé sur la platine orientable de la canne du cryostat et connecté par des fils de contacts (Fig. 2.24).



Fig. 2.24. Canne du cryostat et porte-échantillon.

2.6.2 Types de mesures

Pour déterminer les propriétés de transport des agrégats de cobalt, nous avons effectué deux types de mesures, l'une en fonction du champ magnétique et l'autre en fonction de la température.

Mesures en fonction du champ magnétique $R(H)$

Nous avons réalisé des mesures de résistance et de résistance de Hall en fonction du champ magnétique. L'échantillon est refroidi à partir de la température ambiante jusqu'à la température de mesure, en appliquant éventuellement un champ de 30 kOe pendant le refroidissement (mesure de type FC). Ce champ est appliqué dans le plan de l'échantillon ou perpendiculaire à ce plan. La résistance est mesurée dans la direction du champ de refroidissement H_{FC} . Les mesures en fonction du champ sont faites à différentes températures, en commençant toujours par la plus basse, généralement 4 K.

En fonction de la résistivité de l'échantillon et de ce qu'on souhaite étudier, on a fait des mesures quatre points ou deux points (Fig. 2.25 et Fig. 2.26). On injecte un courant et on mesure une tension, puis on calcule la résistance.

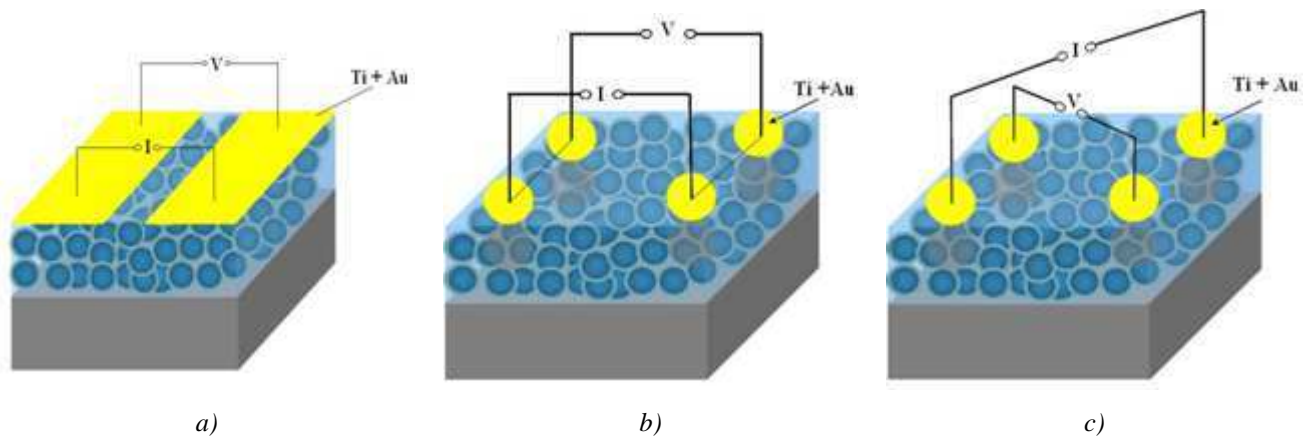


Fig. 2.25. Échantillons macroscopiques : a) mesure de résistance deux points ; b) mesure de résistance quatre points (Van der Pauw) ; c) mesure de résistance de Hall (Van der Pauw).

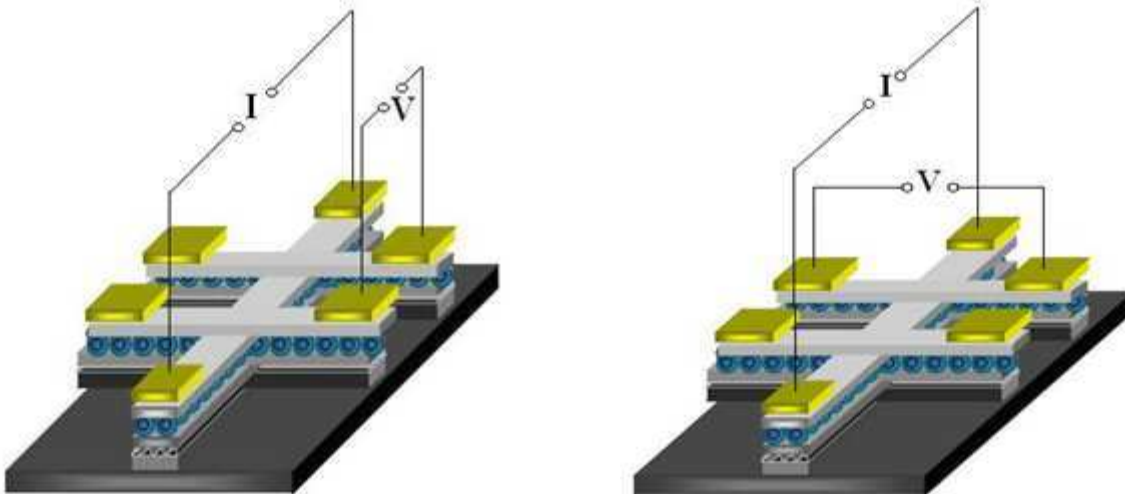


Fig. 2.26. Échantillons lithographiés : a) mesure de résistance quatre points ;
b) mesure de résistance de Hall.

Alors que les mesures d'aimantation et les mesures de résistance de Hall nous donnent des informations sur l'aimantation moyenne des toutes les particules dans l'échantillon, les mesures de résistance nous donnent des informations locales sur l'orientation relative des aimantations des particules voisines, sur une distance de l'ordre du libre parcours moyen.

Mesures en fonction de la température $R(T)$

Les mesures en fonction de la température sont les mesures de la résistance en fonction de la température. La résistance est mesurée en quatre points ou en deux points en injectant un courant et en mesurant une tension, suivant le protocole décrit plus haut. Les mesures sont importantes pour établir le type de conduction qui caractérise les échantillons : métallique, isolant ou diélectrique.

Ces mesures de résistance en fonction de la température sont complétées par la mesure des caractéristiques $I(V)$, consistant pour une température et un champ donnés à enregistrer la tension en fonction du courant. Les mesures sont faites à différentes températures. Elles nous offrent des informations supplémentaires sur le type de comportement électrique qui caractérise les échantillons étudiés.

Conclusions du chapitre

Le système étudié est formé par des agrégats de cobalt de 4 nm, produits par une source à pulvérisation magnétron et condensation en phase vapeur. Lorsque les agrégats sont oxydés pendant le dépôt, ils adoptent une géométrie en cœur-coquille avec un cœur icosaédrique et une coquille CoO de structure cfc. La formation des agrégats comporte deux phases successives : la formation des germes à partir du gaz d'atomes et ensuite la croissance de ces germes par les collisions avec d'atomes ou d'autres agrégats.

Le fait que le cobalt soit ferromagnétique et son oxyde antiferromagnétique a des conséquences importantes sur le magnétisme, liées au couplage d'échange. La conséquence principale du couplage d'échange est l'apparition du décalage de la courbe de hystérésis le long de l'axe de champ après le refroidissement sous champ au passage de la température de Néel de l'antiferromagnétique.

Après dépôt, les agrégats sont caractérisés par différentes méthodes. In situ ils sont caractérisés par la quantité déposée sur la balance à quartz et par la distribution de taille mesurée au spectromètre à temps vol. Ex situ, elles sont analysées par magnétométrie SQUID et par les mesures de transport. Les protocoles des mesures magnétiques et de transport permettent de mesurer les principaux paramètres des systèmes étudiés.

3. Résultats et discussions

3.1 Résistivité

3.1.1 Introduction

Le comportement des alliages granulaires varie énormément selon la composition. Dans notre cas, comme il s'agit de couches Co/CoO, la part de cobalt métallique et sous forme d'oxyde n'est pas facile à évaluer par analyse chimique. Pour déterminer les contenus relatifs de Co et de CoO nous avons utilisé l'aimantation mesurée à la saturation. Si on fait l'hypothèse que l'oxyde antiferromagnétique ne contribue pas à l'aimantation mesurée et si on suppose que l'aimantation du cobalt sous forme d'agrégats ferromagnétiques est égale à la valeur du cobalt massif (1400 emu/cm^3), la mesure d'aimantation permet de déterminer la quantité absolue de cobalt non oxydé dans chaque couche. En comparant cette valeur avec la quantité de matière déposée lors de l'élaboration (telle que mesurée par la balance à quartz) on calcule la quantité de cobalt transformée en oxyde et, donc, la composition de l'alliage granulaire. Puisque chaque dépôt est effectué en parallèle sur quatre substrats côte à côte, l'erreur sur la mesure de concentration est estimée en prenant la dispersion des mesures d'aimantation. Pour l'ensemble des échantillons étudiés cette erreur est en moyenne de $\pm 4\%$.

Les propriétés magnétiques des échantillons seront présentées plus loin. Le tableau 3.1 montre les compositions et les résistivités, à température ambiante et à 4 K.

Tableau 3.1. Composition et résistivité à 4 K et 300 K des différents échantillons.

Échantillon	Composition	$\rho(\mu\Omega.\text{cm})$	$\rho(\mu\Omega.\text{cm})$
		4 K	300 K
F03	$\text{Co}_5\text{CoO}_{95}$	$>10^9$	$>10^9$
F06	$\text{Co}_{35}\text{CoO}_{65}$	3.42×10^4	3.41×10^4
G20	$\text{Co}_{41}\text{CoO}_{59}$	4.60×10^3	4.92×10^3
H19 (lithographié)	$\text{Co}_{42}\text{CoO}_{58}$	2.43×10^4	2.42×10^3
H31	$\text{Co}_{47}\text{CoO}_{53}$	2.96×10^3	3.29×10^3
G39	$\text{Co}_{59}\text{CoO}_{41}$	2.68×10^3	3.09×10^3
G58	$\text{Co}_{67}\text{CoO}_{33}$	2.45×10^3	2.68×10^3
G60	$(\text{Co}_{70}\text{CoO}_{30})_{50} (\text{Al}_2\text{O}_3)_{50}$	-	5.69×10^7

Le contenu en cobalt des échantillons étudiés varie de 35% à 67%, à part un échantillon beaucoup plus oxydé qui ne contient que 5% de cobalt. Si l'on compare les résistivités de ces alliages avec celles mesurées pour des alliages granulaires obtenus par co-dépôt de cobalt dans une matrice d'alumine [Sto07] (Fig. 3.1, voir aussi la figure 1.8, chapitre 1), on remarque que les résistivités varient moins sur la même gamme de composition, qu'elles sont plus faibles dans les alliages avec moins de cobalt et plus élevées dans les alliages avec plus de cobalt. Étant donnée la grande dispersion des résistivités d'une étude à l'autre il est cependant difficile d'interpréter cette différence. On peut vraisemblablement penser que le fait que les agrégats soient icosaédriques leur confère une résistivité intrinsèque plus élevée (la taille des cristallites étant très petite) et que la matrice isolante résultant de l'oxydation des agrégats a peu à voir avec celle obtenue par co-dépôt. Pour souligner ce dernier point on peut noter que l'échantillon d'agrégats oxydés déposés dans l'alumine présente, avec 35% de cobalt, une beaucoup plus forte résistivité. Cet échantillon étant obtenu en alternant le dépôt de 0.2 monocouche d'agrégats oxydés (une quantité bien en dessous du seuil de percolation) et de 0.9 nm d'alumine, le contact entre les cœurs métalliques est réduit au minimum, d'où une résistivité plus élevée.

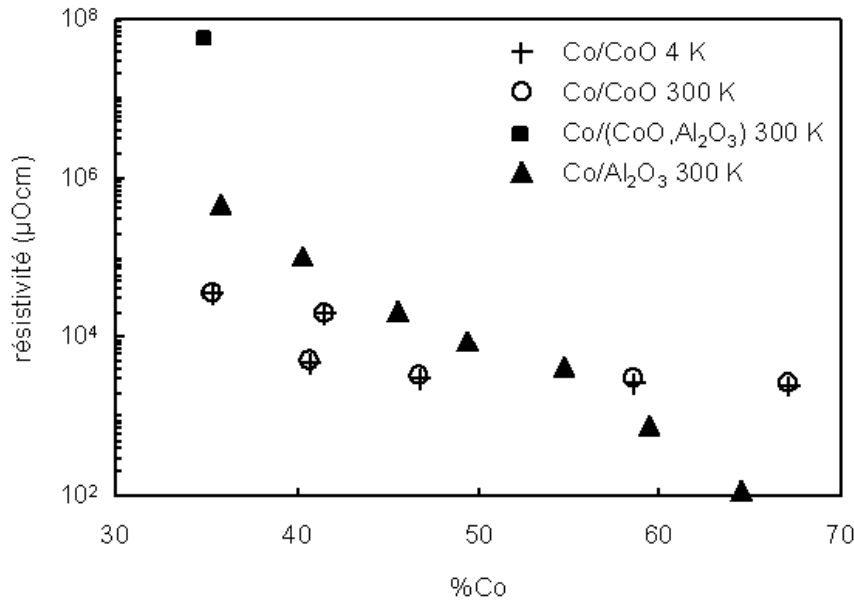


Fig. 3.1. Résistivité pour des alliages de différentes compositions. Les résultats pour les alliages Co/Al_2O_3 sont tirés de [Sto07].

3.1.2 Variation de résistivité en fonction de la température

Caractéristiques générales

Des informations sur les caractéristiques du transport électronique sont obtenues en regardant la variation en température de la résistivité. Un exemple est donné à la figure 3.2 pour l'alliage $Co_{42}CoO_{58}$ où on remarque que la résistivité varie relativement peu entre 4 K et l'ambiante, avec un minimum vers 60 K et une remontée rapide à plus basse température. Tous les alliages avec un contenu de cobalt compris entre 35% à 67% présentent qualitativement le même comportement (à l'exception des agrégats dans l'alumine, décrits plus loin).

Ce type de comportement est, dans les alliages granulaires, caractéristique du régime intermédiaire. Puisqu'il s'agit du passage d'un régime métallique lorsque les agrégats métalliques percolent au régime de transport par effet tunnel, lorsque la percolation n'est plus assurée, sa description est beaucoup plus difficile : le métal est un mauvais métal, l'isolant est un mauvais isolant et la topologie autour du seuil de percolation est particulièrement difficile à décrire.

Nous avons reporté à la figure 3.3 les valeurs de la température de minimum de résistivité $T(\rho_{\min})$ et du coefficient de résistivité α en fonction de la résistivité à 300 K. On remarque que $T(\rho_{\min})$ varie peu, mais qu'il s'élève graduellement à mesure que la résistivité augmente. Il est difficile de dire quelle est l'origine du minimum dans nos alliages : s'il s'agit d'effets de localisation faible il est normal que ceux-ci augmentent en même temps que la résistivité. Si d'autre part il s'agit d'une compétition entre un transport activé thermiquement (dans l'oxyde) et la résistivité du métal à haute température, on aurait plutôt attendu que l'augmentation de la contribution de l'isolant déplace le minimum vers les basses températures.

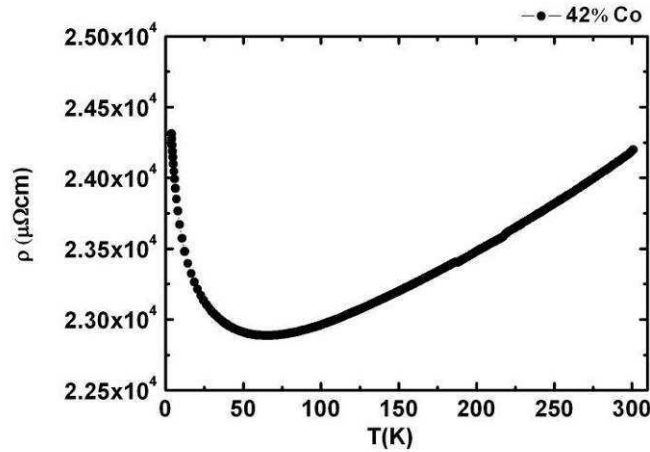


Fig. 3.2. Variation de résistivité en fonction de la température dans l'alliage $Co_{42}CoO_{58}$.

La variation de α en fonction de la résistivité est pour sa part telle qu'attendue par la corrélation de Mooij (malgré une plus grande dispersion), avec une décroissance lorsque la résistivité augmente. On remarque cependant qu'aucun des alliages ne présente de α négatif, tel qu'attendu lorsque les effets de localisation dominent. Cette observation est significative puisque, tel que présentée, la valeur de résistivité que nous mesurons est bien supérieure au critère de Ioffe-Regel, qui ne devrait pas être trop éloigné de la résistivité critique pour le changement de signe de α .

Nous avons aussi porté sur cette figure deux résultats obtenus avec des agrégats Co/CoO obtenus de façon similaire à celle utilisée ici [Pen99]. Dans ce cas la composition des alliages n'est pas connue, mais il est quand même possible de comparer les α et $T(\rho_{\min})$ en fonction de ρ . On remarque que les résultats sont comparables, malgré le fait que dans le cas des agrégats étudiés par Peng le diamètre initial des agrégats de cobalt est de 13 nm (4.5 nm dans notre cas). Étant donnée la grande dispersion des mesures de résistivité des alliages granulaires Co/isolant, cela indique que la méthode utilisée est relativement reproductible.

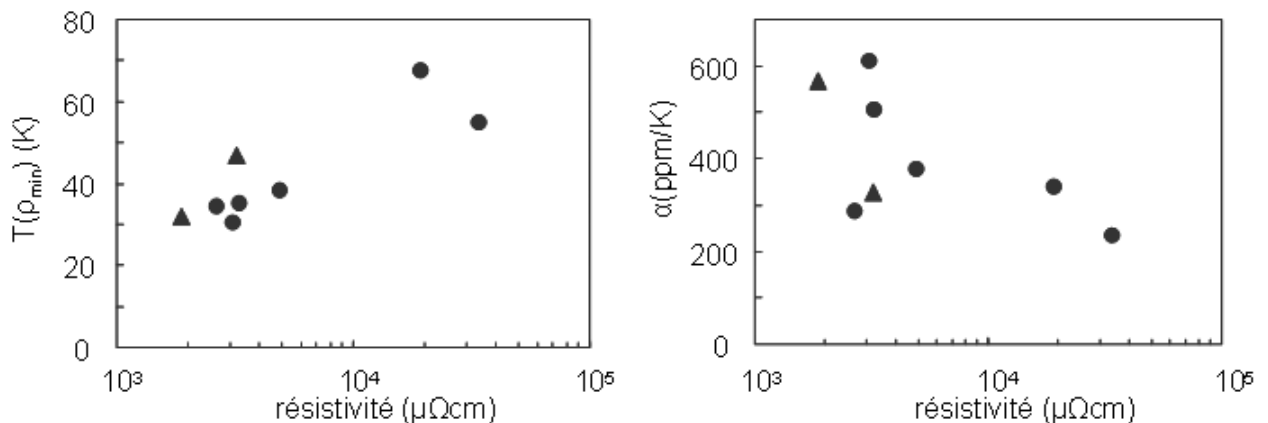


Fig. 3.3. À gauche : température du minimum de résistivité en fonction de la résistivité. À droite : coefficient de variation de résistivité en fonction de la résistivité. Ce travail : ● ; [Pen99] : ▲.

Variation en fonction de T

Un bon indicateur des processus physiques contribuant à la résistivité est donné par l'étude de sa variation en fonction de la température. Dans les cas favorables, une contribution dominante peut être identifiée en regardant la dépendance fonctionnelle de $\rho(T)$. Nous avons reporté à la figure 3.4 la variation en température de la résistivité pour deux échantillons de compositions similaires, $Co_{41}CoO_{59}$ et $Co_{42}CoO_{58}$. La variation en température du premier

alliage $\text{Co}_{41}\text{CoO}_{59}$ est semblable à celle des alliages $\text{Co}_{35}\text{CoO}_{65}$, $\text{Co}_{47}\text{CoO}_{53}$ et $\text{Co}_{59}\text{CoO}_{41}$, alors que celle du $\text{Co}_{42}\text{CoO}_{58}$ est unique.

$\text{Co}_{41}\text{CoO}_{59}$ et semblables : dans cette série le comportement en dessous du minimum de résistivité est très bien décrit par la relation $\sigma \approx e^{-E_c/k_B T}$, avec des énergies d'activation de l'ordre de 0.01 meV. Ce comportement est celui prédit dans le cas où le transport est assuré par le saut tunnel de charges activé thermiquement, avec une valeur unique de tailles de particules et d'épaisseurs de barrière. On remarque toutefois que les énergies d'activation sont faibles et que ce modèle est plutôt destiné à décrire le comportement en régime diélectrique, avec dans les systèmes où il s'applique des valeurs énergies d'activation beaucoup plus élevées, de quelques dizaines de meV [Neu62]. Dans cette même série la conduction à haute température varie linéairement, ce que est caractéristique d'un comportement métallique.

$\text{Co}_{42}\text{CoO}_{58}$: le comportement à basse température, dans ce seul alliage, est décrit par la relation $\sigma \approx e^{-(T_0/T)^{1/4}}$ associé au transport par « variable range hopping » dans les systèmes où les effets de localisation faible sont présents. Cette dépendance est cependant moins nette et couvre une plage de température plus faible que celle observée dans les autres alliages ; on peut penser que le comportement est en fait plus compliqué. Au dessus du minimum de température la variation est très bien ajustée par une dépendance en $T^{3/2}$, qui ne correspond pas vraiment au comportement attendu dans un métal, même amorphe, où l'on trouve le plus souvent une dépendance en T^2 . Encore là il pourrait y avoir plusieurs contributions à la résistivité, dont la dépendance en $T^{3/2}$ ne serait que la moyenne.

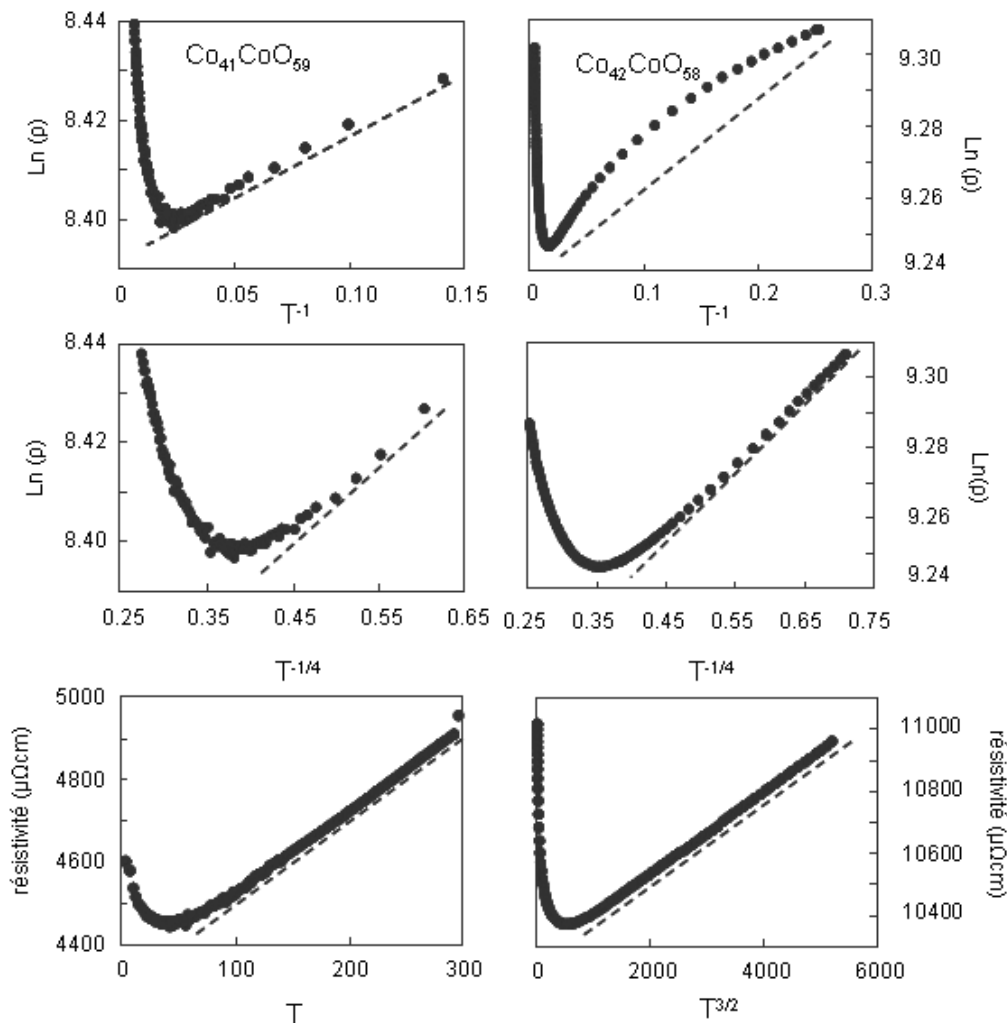


Fig. 3.4. Variation de la résistivité en fonction de la température : $\text{Co}_{41}\text{CoO}_{59}$ (à gauche) et $\text{Co}_{42}\text{CoO}_{58}$ (à droite).

Échantillons très oxydés

L'échantillon constitué d'agrégats oxydés dans l'alumine et l'échantillon ne contenant que 5% de cobalt sont tous deux trop résistifs pour que nous puissions en mesurer correctement la résistance en fonction de la température. Dans le $(\text{Co}_{70}\text{CoO}_{30})_{50}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{50}$ la mesure est cependant possible en descendant en température de 300 K à 270 K ; la résistivité augmente alors d'un ordre de grandeur. On rappelle que cet échantillon, avec une structure en multicouche, est obtenu par le dépôt alterné de 0.4 nm d'agrégats et de 0.4 nm d'alumine. De cette façon les particules de cobalt ne peuvent pratiquement pas se toucher. La très forte augmentation de résistivité quand la température diminue indique que le transport électronique dans cet échantillon est probablement de type tunnel, ce que confirme la non linéarité de la courbe $I(V)$ observée à l'ambiante. Il est intéressant de noter que l'échantillon dont le contenu cobalt est lui aussi de 35%, mais uniquement constitué d'agrégats Co/CoO, a une résistivité 1000 fois plus petite. Cela indique clairement que la topologie de la couche est l'élément principal déterminant les propriétés de transport.

3.1.3 Discussion

Si on considère les modèles évoqués pour décrire les trois régimes de conduction observés dans les alliages granulaires, certains des résultats obtenus dans nos alliages $\text{Co}_{35}\text{CoO}_{65}$ à $\text{Co}_{67}\text{CoO}_{33}$ semblent difficiles à réconcilier. Puisque la résistivité varie peu avec la température, qu'elle présente un minimum et que le paramètre α est positif, l'alliage pourrait correspondre à un système métallique désordonné où les agrégats forment encore un chemin de conduction continu, avec néanmoins une forte diffusion et un libre parcours moyen faible, tel qu'attendu dans le régime transitoire entre le régime métallique et le régime isolant. Un élément cependant ne correspond pas à cette image : la résistivité des alliages est de l'ordre de $10^4 \mu\Omega\cdot\text{cm}$, ce qui est très supérieur au critère de Ioffe-Regel et dépasse largement la plage de résistivité où on attend un α positif, selon la corrélation de Mooij.

La dépendance en température observée dans ces alliages granulaires est elle aussi difficile à réconcilier avec les modèles. D'une part le régime de transport activé thermiquement que nous avons en dessous du minimum de résistivité est toujours observé dans des systèmes isolants, là où la résistivité varie de plusieurs ordres de grandeur entre la basse température et l'ambiante. D'autre part, au dessus du minimum, la dépendance linéaire de la résistivité est le plus souvent associée à la diffusion des phonons dans les métaux.

Les faibles valeurs d'énergie d'activation qui sont observées sont aussi un élément difficile à expliquer : si on se rapporte à l'équation 1.12, cette énergie dépend du diamètre des agrégats et de l'épaisseur de la barrière isolante. Si on considère le diamètre du cœur (entre 3.2 et 3.9 nm) et l'épaisseur de la coquille (entre 1.0 nm et 0.5 nm) les énergies d'activation devraient varier entre 6 et 27 meV, soient des valeurs cent fois plus élevées que celles trouvées. Inversement, avec ce même modèle, des énergies d'activation de quelques centièmes de meV peuvent correspondre à celles d'un matériau où les agrégats percoleraient en grande partie pour donner des îlots de plusieurs dizaines d'agrégats, séparés entre eux par la barrière isolante. Pour ce qui est de la barrière isolante on remarquera aussi que les épaisseurs de barrière isolante calculées avec ce modèle de coquille parfaite sont très petites. Ces épaisseurs sont par exemple inférieures à celle utilisées pour la fabrication de barrières tunnel dans les jonctions TMR et on peut penser qu'elles ne seraient pas suffisantes pour qu'il y ait transport tunnel. Dans ces conditions l'oxyde pourrait simplement se comporter comme un élément de forte résistivité (variant peu en fonction de la température) qui s'ajoute à la résistivité des agrégats, qui eux se comporteraient comme un métal désordonné avec une résistivité intrinsèque inférieure au critère de Ioffe-Regel.

La comparaison entre le gap de CoO (2.5 eV) [Elp02] et ceux d'autres matériaux isolants (SiO_2 , Al_2O_3 , MgO, tous de l'ordre de 10 eV) laisse aussi supposer que la hauteur de barrière tunnel est beaucoup plus basse. On remarque d'ailleurs que les alliages de cobalt dans l'oxyde de cobalt ont une résistivité systématiquement plus basse, jusqu'à 4 ordres de grandeur, que celles des alliages dans SiO_2 ou Al_2O_3 . Cela se traduit aussi par le fait que dans le

système Co/Al₂O₃ [Mit97], le régime diélectrique apparaît quand le contenu en Co diminue en dessous de 60%, alors que dans notre cas Co₃₅CoO₆₅ est toujours en régime intermédiaire. Ces différences pourraient traduire, en plus de la différence de topologie avec des alliages réalisés par co-dépôt, la moindre qualité isolante de l'oxyde de cobalt.

En résumé la résistivité des alliages granulaires Co/CoO semble montrer les caractéristiques d'un métal désordonné, résultant d'une percolation partielle des cœurs métalliques, superposée à une résistivité de l'ordre de 10⁴ μΩ.cm imputable à l'oxyde. Les différents modèles invoqués peuvent expliquer partiellement l'une ou l'autre des caractéristiques de la résistivité mais aucun ne permet une description unifiée. De même, la topologie de l'alliage ne correspond probablement pas au modèle simple où des agrégats cœur-coquille sont isolés les uns des autres par une barrière tunnel.

Pour vérifier que la forte résistance n'était pas un artefact de mesure lié à la chaîne instrumentale, à la nature des contacts ou à la couche d'alumine qui recouvre les échantillons, nous avons mesuré une couche formée d'agrégats de Co dans de l'argent¹, avec en couverture 10 nm d'alumine. La résistivité de cet échantillon (ohmique à toutes températures) est de 54.3 μΩ.cm à 4.2 K et de 60.7 μΩ.cm à 300 K, avec une variation à peu près linéaire au-dessus de 100 K, tel qu'on peut l'attendre d'un alliage métallique normal.

3.2 Propriétés magnétiques des nanoparticules ferromagnétiques-antiferromagnétiques (cœur-coquille)

Depuis quelques années les études sur des systèmes cœur-coquille se sont intensifiées parce qu'il a été montré que le contrôle des interactions cœur-coquille ou du couplage d'échange entre la surface des particules et la matrice est susceptible de vaincre la limite superparamagnétique [Sku03].

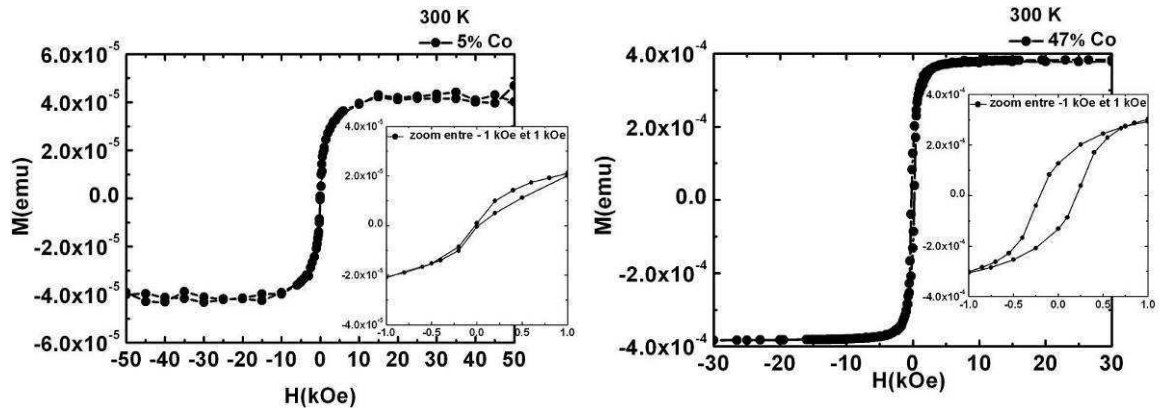
Le système cœur ferromagnétique - coquille antiferromagnétique couplée au cœur par l'interaction d'échange à l'interface est caractérisé par des effets qui résultent de la compétition entre les ordres magnétiques à l'interface ferromagnétique-antiferromagnétique. Dans ce sous-chapitre nous sommes intéressés par les effets qui caractérisent le système étudié. L'effet qui domine notre système est le couplage d'échange, mais d'autres effets sont aussi présents : l'effet de traînage, le décalage vertical de l'aimantation et le superparamagnétisme.

3.2.1 Couplage d'échange

L'indice principal de l'existence du couplage d'échange est l'observation du décalage de la courbe de hystérésis le long de l'axe du champ après le refroidissement à travers la température de Néel de l'antiferromagnétique. Il prouve la présence d'une coquille antiferromagnétique.

Sur les mesures d'aimantation à 300 K (Fig. 3.5) on a agrandi la zone correspondant aux bas champs pour observer si le cycle est ouvert ou non. Pour l'échantillon 5% Co le champ coercitif est très faible, de l'ordre de 20 Oe, et on peut considérer que le cycle est pratiquement fermé. L'aimantation sature vers 30 kOe. D'autre part, pour l'échantillon 47% Co le champ coercitif est de 200 Oe. L'aimantation sature vers 10 kOe.

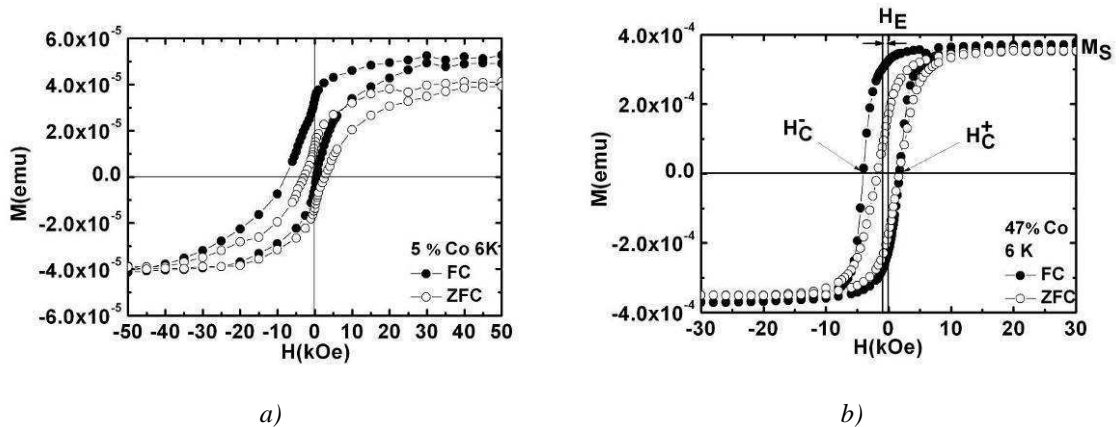
¹ La structure de cet échantillon d'agrégats de cobalt de 4.4 nm de diamètre est la suivante : Al₂O₃ 10 nm / (Ag 5 nm / Co 1 nm) × 5 / Ag 5 nm / Al₂O₃ 10 nm.



a) b)
 Fig. 3.5. Aimantation en fonction du champ magnétique à 300 K pour les échantillons : a) 5% Co, b) 47% Co.

En appliquant un champ suffisamment fort (champ de saturation) on oriente les moments magnétiques dans la direction du champ. Pour l'échantillon 5% le champ de refroidissement est de 50 kOe, alors que pour l'échantillon 47% est de 30 kOe. Au dessous de 290 K la contribution de l'antiferromagnétique apparaît. Les moments magnétiques de l'antiferromagnétique s'orientent aussi dans la direction du champ magnétique appliqué. En diminuant la température on gèle tous les moments magnétiques dans la direction donnée par le champ magnétique de saturation.

Pour les deux échantillons le cycle d'hystérésis de la mesure FC (field cooling) à 6 K est décalé dans la direction opposée au champ magnétique appliqué (Fig. 3.6). Pour l'échantillon 5% Co le décalage sur l'horizontale est mis en évidence par un champ coercitif de 4.17 kOe. De plus, on observe que l'aimantation est plus élevée en champ positif. Sur les mesures ZFC (zero field cooling) il n'y a aucun décalage. L'antiferromagnétique est gelé dans un état désordonné et le moment magnétique résultant à l'interface ferromagnétique-antiferromagnétique est égal à zéro.



a) b)
 Fig. 3.6. Aimantation en fonction du champ magnétique (mesures field cooling et zero field cooling) à 6 K pour les échantillons : a) 5% Co, b) 47% Co.

3.2.2 Dépendance en fonction de la température des champs d'échange et coercitif

Au dessous de la température de Néel, du fait de l'anisotropie unidirectionnelle induite dans le ferromagnétique par le processus de refroidissement sous champ, l'augmentation du champ d'échange et du champ coercitif apparaît sur tous les échantillons étudiés. Le décalage d'échange est calculé par $H_E = (|H_{c-}| - |H_{c+}|)/2$ et le champ coercitif par $H_C = (|H_{c-}| + |H_{c+}|)/2$. Pour les échantillons étudiés le champ coercitif augmente jusqu'à une valeur de 5 kOe à 6 K tandis que le décalage d'échange augmente jusqu'à 3.8 kOe à 6 K.

On a vu dans le chapitre 2 qu'une variation du décalage d'échange de type $H_E = H_E(0) \times (1 - T/T_N)^n$ où $n = 3/2$ a été observée dans des particules Co/CoO. En tenant compte du modèle de champ aléatoire de l'anisotropie d'échange [Mar96], qui a été élaboré pour un sandwich AF/F, on peut écrire le décalage d'échange pour notre système comme $H_E = \sqrt{(A_{AF} \cdot K_{AF}) / (M_F \cdot t_F)}$, où A_{AF} est la raideur d'anisotropie d'échange, K_{AF} est la constante d'anisotropie de l'antiferromagnétique, M_F l'aimantation de ferromagnétique et t_F est l'épaisseur de ferromagnétique. La dépendance de $\sqrt{K_{AF}}$ est dominante et donne une contribution $(1 - T/T_N)$.

Dans notre cas, pour tous les échantillons étudiés le décalage d'échange diminue non pas en $(1 - T/T_N)^n$, mais avec une dépendance $H_E = H_E(0)e^{(-T/T_c)}$ qui est présentée sur la figure 3.7). Les paramètres d'ajustement sont $H_E^0 = 4.9$ kOe, $T_c = 85$ K pour l'échantillon 5% Co ; $H_E^0 = 1.9$ kOe, $T_c = 20$ K pour l'échantillon 47% Co.

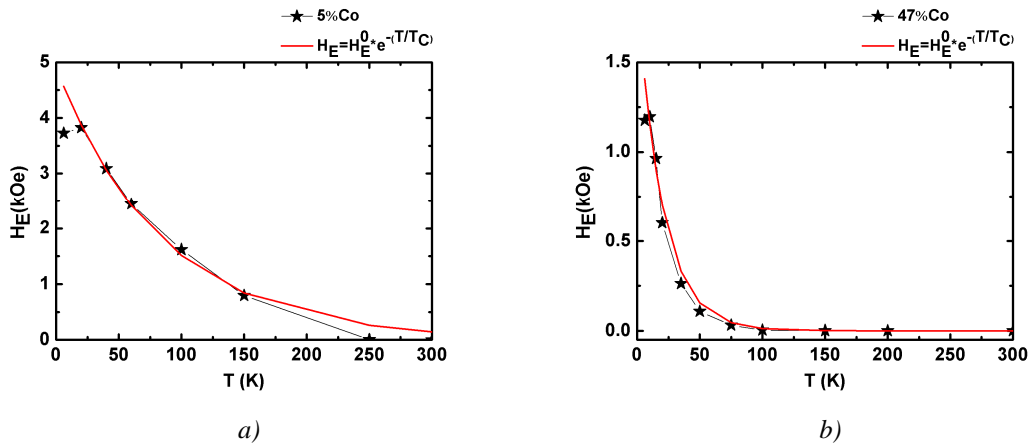


Fig. 3.7. Décalage d'échange en fonction de température pour les échantillons : a) 5% Co et b) 47% Co.

Pour expliquer cette dépendance on peut invoquer un comportement de type « verre de spin » : d'après d'Aquino [Aqu05] la déviation de la loi de Bloch pour l'aimantation de nanoparticules de ferrites de cuivre et de manganèse est due à une contribution supplémentaire de la surface. Cette contribution présente une dépendance exponentielle $A_{\text{surf}}(T) = A_0 e^{(-T/T_c)}$, où A_0 dépend de la taille et de la nature de la particule. L'origine de la contribution de surface est la fluctuation de spins de la surface qui sont bloqués en dessous de T_f , à zéro ou très bas champ pour une structure verre de spins. La contribution de la surface est plus significative pour les particules de petite taille. Le décalage d'échange décroît avec une température caractéristique T_c , qui représente la température de transition des verres de spins.

Température de blocage

Le couplage d'échange disparaît à une température appelée température de blocage, qui est plus basse que la température de Néel. La mesure de rémanence permet de mettre en évidence la présence d'un couplage d'échange ferromagnétique/ antiferromagnétique. Dans les échantillons sans décalage d'échange, les branches M_{r-} et M_{r+} (notées ici m^+ et m^-) sont confondues pour toutes les températures, du fait de la symétrie du cycle d'hystérésis par rapport au champ magnétique. Au contraire, lorsqu'il y a décalage d'échange, les deux branches ne sont plus confondues mais disjointes jusqu'à la température de blocage de l'antiferromagnétique. Cela n'est possible que si le système magnétique mesuré possède une aimantation rémanente inférieure à celle à saturation. Dans le cas contraire, c'est-à-dire si le cycle était parfaitement carré, le couplage d'échange n'entraînerait pas de variation de la rémanence.

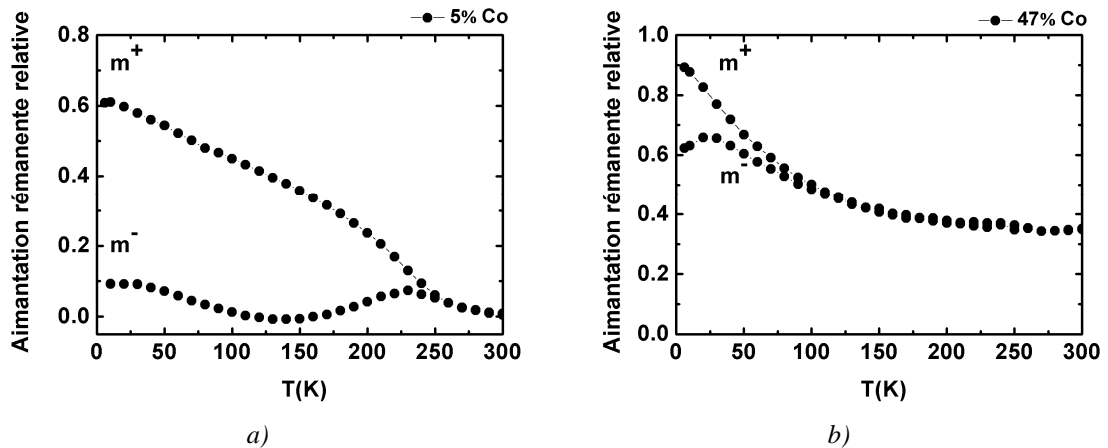


Fig. 3.8. Aimantation rémanente relative en fonction de la température pour les échantillons : a) 5% Co et b) 47% Co.

Dans la figure 3.8 on a représenté les deux courbes de rémanence relative pour les échantillons 5% Co (Fig. 3.8a) et 47% Co (Fig. 3.8b). Pour l'échantillon 5% Co les deux courbes de rémanence m^+ et m^- sont distinctes jusqu'à une température de 260 K où elles se rejoignent sans s'annuler tout à fait. Les deux courbes s'annulent à une température de 300 K, ce qui correspond à la température de blocage superparamagnétique de ces agrégats. La valeur de m^- est toujours très petite. Le fait que la rémanence négative soit presque nulle à toutes les températures et que la rémanence positive diminue avec la température, équivaut à dire que le champ coercitif H_{c+} reste nul et que le champ coercitif H_{c-} diminue (Fig. 3.9).

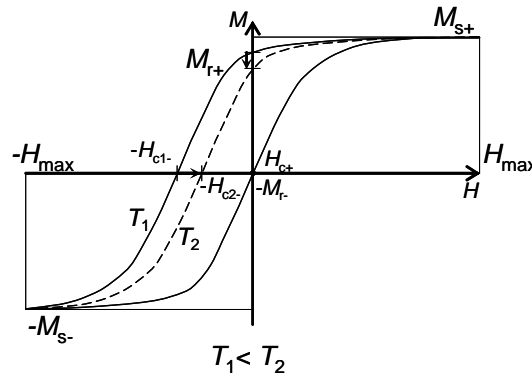


Fig. 3.9. Cycle d'aimantation (schéma) en fonction de la température pour l'échantillon 5% Co.

L'échantillon 47% Co présente une température de blocage de l'antiferromagnétique de 140 K. On observe un maximum sur la branche m^- à 25 K. Jusqu'à cette température la rémanence positive diminue, alors que la rémanence négative augmente. Cela revient à dire que seul le décalage d'échange diminue et que le champ coercitif ne varie pas ; par conséquent la courbe d'hystérésis se décale en bloc vers la droite (Fig. 3.10). Au dessus de cette température les deux rémanences diminuent en même temps, ce qui signifie que l'échange et le champ coercitif diminuent. Au delà de 140 K les deux rémanences sont confondues mais non nulles : l'échange a disparu car l'antiferromagnétique n'est plus actif, mais le champ coercitif n'est pas nul. Le cycle reste donc ouvert, ce qui signifie que les agrégats ne sont pas superparamagnétiques.

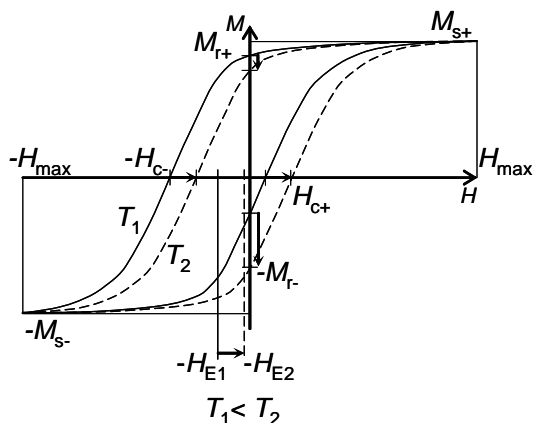


Fig. 3.10. Cycle d'aimantation (schéma) en fonction de la température pour l'échantillon 47% Co.

La température de blocage de l'antiferromagnétique descend avec l'augmentation de pourcentage du ferromagnétique. Quand la relaxation thermique est présente, les deux branches s'annulent à la température superparamagnétique des agrégats, comme le montre l'échantillon 5% Co.

Ces mesures de températures de blocage valident la nature de la coquille d'oxyde CoO. Si la coquille était en Co_3O_4 les températures de blocage de l'antiferromagnétique ne dépasseraient pas 40 K, la température de Néel de cet oxyde.

Au dessous de la température de blocage le champ coercitif négatif augmente, alors que le champ coercitif positif reste pratiquement constant, ce qui revient à dire que la dépendance du champ de décalage en fonction du champ coercitif est linéaire avec une pente d'environ 1. Ce comportement se retrouve dans tous les échantillons étudiés (Fig. 3.11). En ce qui concerne l'échantillon 5% Co, comme le champ coercitif positif est pratiquement nul, le champ de décalage dû à l'échange est proportionnel, en fait pratiquement égal, au champ coercitif.

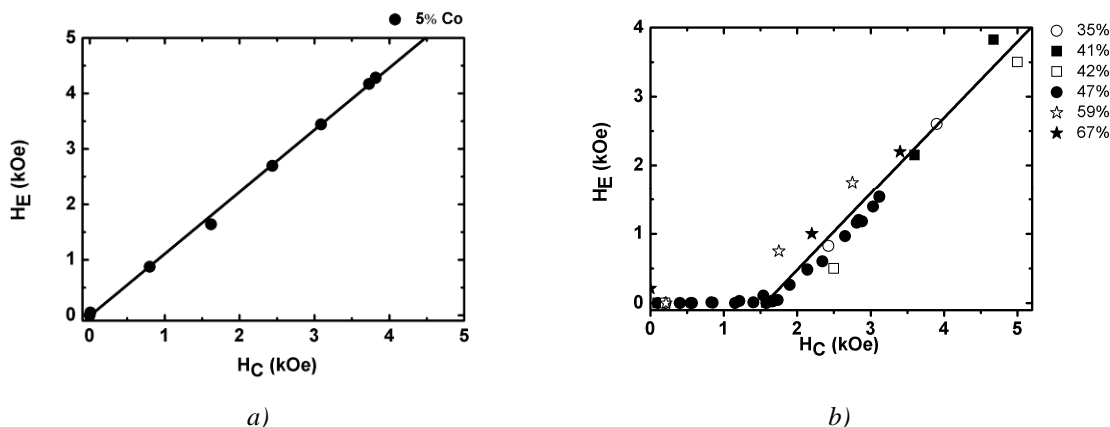


Fig. 3.11. Champ de décalage en fonction de champ coercitif pour : a) l'échantillon 5% Co et b) tous les autres échantillons.

3.2.3 Dépendance en fonction de la taille de particule des champs d'échange et coercitif

Typiquement, on s'attend à ce que le couplage d'échange augmente avec la diminution de la taille de particule. On observe ce comportement (Fig. 3.12a) mais surtout une forte dispersion en fonction de pourcentage de cobalt. Cette tendance se maintient pour le champ coercitif (Fig. 3.12b).

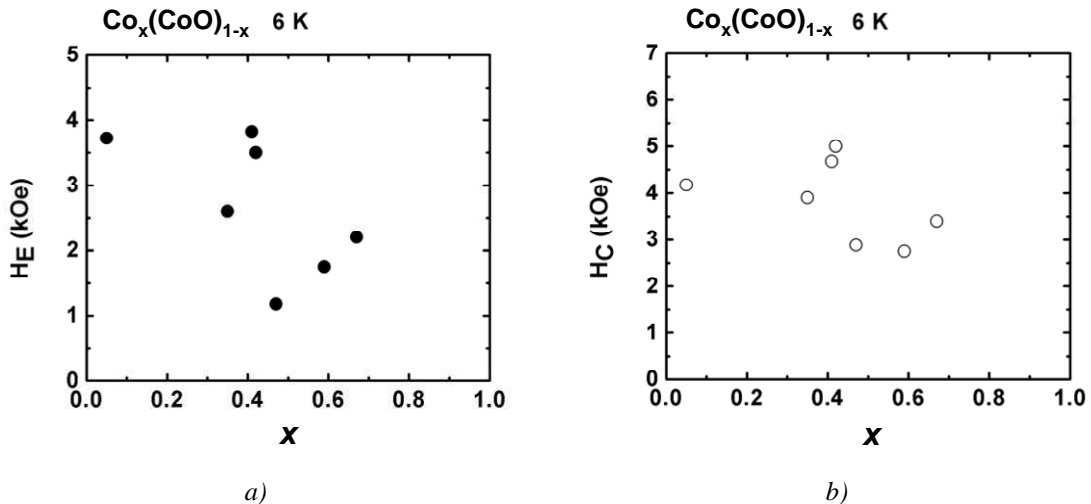


Fig. 3.12. a) Décalage d'échange et b) champ coercitif en fonction du contenu x en cobalt.

En utilisant le modèle décrit par Dobrynin [Dob05] on a calculé les énergies des systèmes et la taille critique pour deux échantillons 5% Co et 47% Co. La constante volumique d'anisotropie de l'antiferromagnétique prise en compte est $K_A = 2.7 \times 10^8 \text{ erg/cm}^3$ et la constante volumique d'anisotropie du ferromagnétique est $K_F = 5.75 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$ [Por06]. L'échantillon 5% Co a une énergie Zeeman ferromagnétique $E_{Zeff} = 1.661 \times 10^{-13} \text{ erg}$, une énergie d'anisotropie antiferromagnétique $E_A = 1.240 \times 10^{-11} \text{ erg}$ et une énergie d'échange à l'interface ferromagnétique-antiferromagnétique $E_{int} = 1.25 \times 10^{-14} \text{ erg}$. Le rayon de cœur est de $0.83 \times 10^{-7} \text{ cm}$, l'épaisseur de la coquille est de $2.26 \times 10^{-7} \text{ cm}$. On est donc bien dans le cas où : $E_{int} < E_{Zeff}$ et $E_{int} < E_A$ et le décalage d'échange est effectivement présent.

D'autre part pour l'échantillon 47% Co l'énergie Zeeman ferromagnétique est $E_{Zeff} = 6.091 \times 10^{-13} \text{ erg}$, l'énergie d'anisotropie du ferromagnétique est $E_A = 1.589 \times 10^{-13} \text{ erg}$ et l'énergie d'échange à l'interface ferromagnétique-antiferromagnétique $E_{int} = 2.429 \times 10^{-14} \text{ erg}$. Le rayon de cœur est de $1.52 \times 10^{-7} \text{ cm}$, l'épaisseur de la coquille est de $1.54 \times 10^{-7} \text{ cm}$. Dans ce cas $E_{int} < E_{Zeff}$ et $E_{int} < E_A$, le couplage d'échange est donc attendu et il est effectivement observé.

Le calcul de la taille critique donne une pour diamètre total de l'agrégat une valeur de l'ordre de 1 nm, en dessous desquelles le couplage d'échange ne serait plus possible. Les deux échantillons étudiés ne permettent donc pas un test ultime de ce modèle.

3.2.4 Décalage sur la verticale de la courbe d'hystérésis

L'échantillon 5% Co présente à 6 K une aimantation plus élevée en champ positif. Si c'était un décalage sur la verticale, il serait probablement dû aux spins non compensés de l'antiferromagnétique à l'interface entre le cœur ferromagnétique et la coquille antiferromagnétique [Dob05]. Le décalage sur la verticale disparaît en augmentant la température, comportement associé plutôt à la contribution de l'antiferromagnétique.

L'aimantation la plus élevée en champ positif est de $5.89 \times 10^{-6} \text{ emu}$. Dans l'hypothèse d'un décalage vertical cela aurait représenté un pourcentage de spins non compensés de 0.3% dans le CoO (dans l'échantillon entier on a 6.814×10^{16} atomes qui représente 100%. Le nombre de spins non compensés est 0.0265×10^{16} , ce qui représente 0.3%).

On va essayer d'expliquer cette aimantation plus élevée en champ positif à l'aide de l'aimantation à saturation.

3.2.5 Aimantation à saturation

L'aimantation de saturation ne dépend pas de la température pour l'échantillon 47% Co. Pour l'échantillon 5% Co en revanche l'aimantation à saturation diminue quand la température

augmente. Si l'aimantation de saturation positive était égale à l'aimantation à saturation négative à toute température le système serait caractérisé uniquement par une partie réversible. Dans notre cas il apparaît aussi une partie irréversible.

On a représenté la valeur absolue des aimantations de saturation positive et négative en mode field cooling et en mode zero field cooling en fonction de la température (Fig. 3.13a). On peut faire trois observations :

- tout d'abord l'aimantation à saturation positive field cooling est plus grande que les autres, comme si des spins ne s'alignaient dans le champ que dans le sens du champ de refroidissement et se plaçaient dans un état d'aimantation moyenne nulle dans le sens inverse ;
- ensuite les quatre courbes décroissent rapidement jusqu'à 50 K ;
- finalement si on excepte l'aimantation à saturation positive field cooling, les courbes présentent un minimum entre 50 et 100 K.

Pour le premier point on peut invoquer un décalage vertical qui ne serait présent qu'en champ positif. Le deuxième ferait penser à la présence d'un oxyde Co_3O_4 , mais cela n'est pas confirmé par d'autres mesures. Le troisième point est plus difficile à justifier, mais ne semble pas être un artefact de mesure.

Sur la figure 3.13b on présente le décalage de l'aimantation à saturation, c'est à dire la différence entre les valeurs absolues des aimantations à saturation positives et négatives. En mode FC ce décalage diminue avec la température tandis qu'il est nul en mode ZFC.

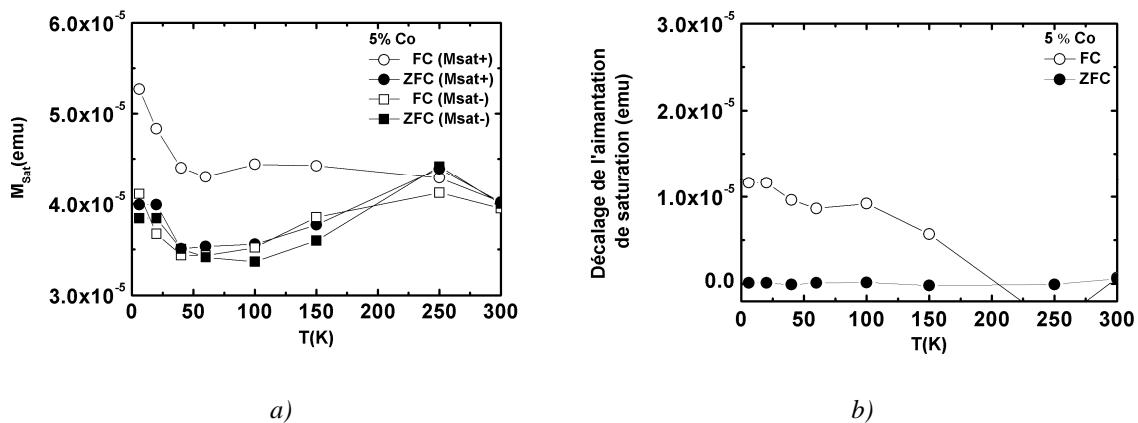


Fig. 3.13. a) Aimantation à saturation et b) décalage de l'aimantation à saturation en fonction de température pour l'échantillon 5% Co.

En utilisant l'aimantation à saturation on obtient ainsi des informations sur cette aimantation supplémentaire en champ positif. On la calcule par la différence entre l'aimantation à saturation sur la mesure FC et l'aimantation à saturation sur la mesure ZFC. La valeur maximale, obtenue à basse température vaut 1.5×10^{-5} emu (Fig. 3.13b).

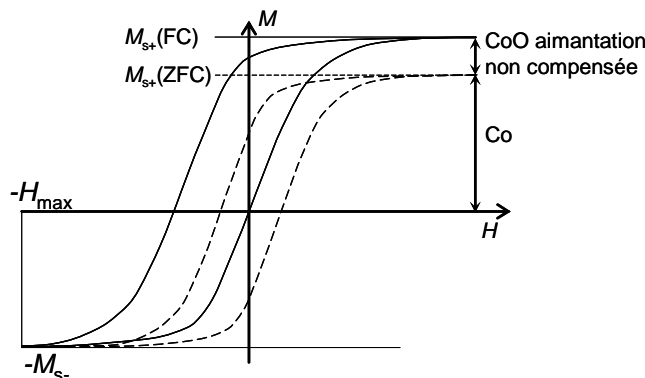


Fig. 3.14 Cycle d'aimantation schématique pour l'échantillon 5% Co, d'après la figure 3.6a.

L'explication que nous proposons est la suivante : cette aimantation provient de spins non compensés à l'interface de l'antiferromagnétique et du ferromagnétique. On peut l'appeler irréversible en ce sens que le champ ne peut la renverser comme représenté sur la figure 3.14. Ce sont des spins de l'antiferromagnétique proches de l'interface qui s'alignent pendant le refroidissement sous champ dans le sens de l'aimantation du ferromagnétique. Quand on inverse le champ à froid, ils constituent une zone frustrée d'aimantation moyenne nulle, comme décrit sur la figure 3.15.

Pour la mesure zero field cooling on ne voit pas cette contribution irréversible du CoO car elle est toujours moyennée à zéro. Pour la mesure field cooling cette contribution irréversible de CoO donne une aimantation positive en champ positif. Elle disparaît en champ négatif à cause de l'apparition d'une zone frustrée proche de l'interface ferromagnétique-antiferromagnétique.

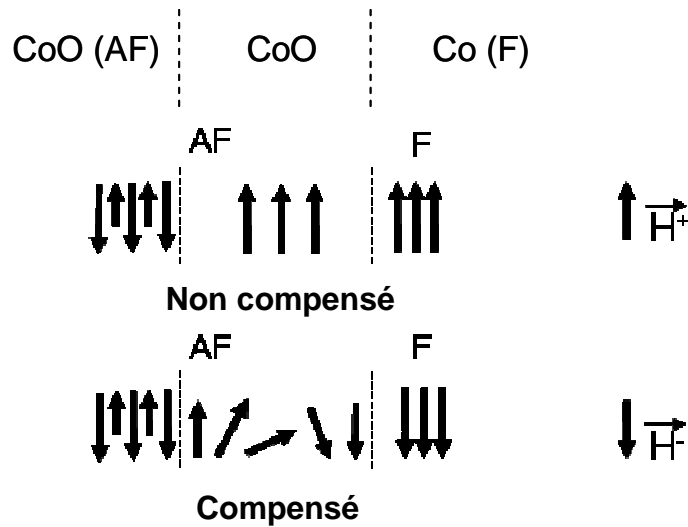


Fig. 3.15. Orientation des spins pour la mesure field cooling sur l'échantillon 5% Co.

3.2.6 Superparamagnétisme

Dans la littérature [Sku03] on trouve que des nanoparticules ferromagnétiques de cobalt, de 4 nm diamètre, déposées dans une matrice antiferromagnétique, ont un comportement superparamagnétique. Malgré le fait que nos échantillons sont similaires aux échantillons étudiés par Skumryev, un seul échantillon présente un comportement relevant du superparamagnétisme, avec une température de blocage proche de la température ambiante. Il s'agit de l'échantillon fortement oxydé 5% Co et son comportement est mis en évidence par les mesures de rémanence (Fig. 3.8a) et par les mesures ZFC/FC (Fig. 3.16a).

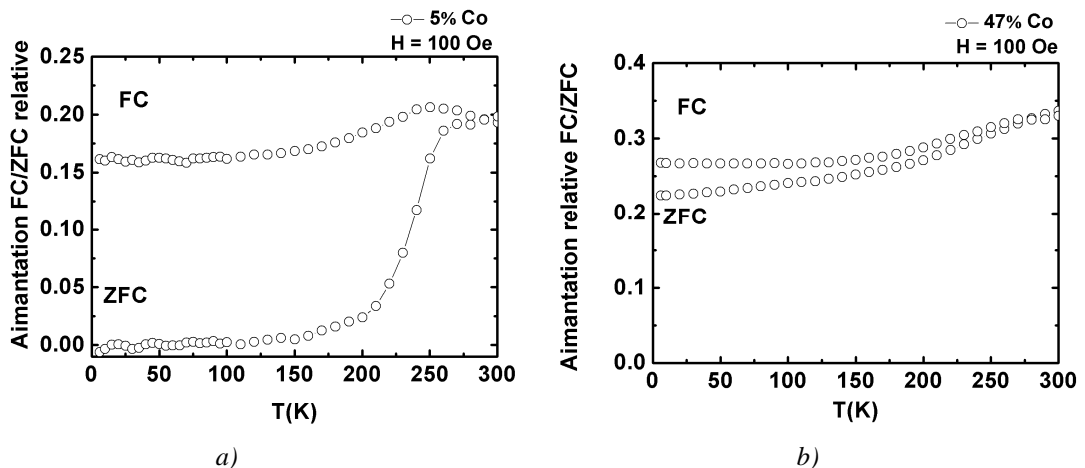


Fig. 3.16. Aimantation ZFC/FC en fonction de la température pour l'échantillon a) 5% Co et b) 47% Co.

Les courbes d'aimantation mesurées avec la procédure ZFC/FC dans les couches granulaires moins oxydées sont différentes, en fonction du refroidissement avec ou sans champ. Cependant, leur allure (Fig. 3.16b et 3.17) ne ressemble pas à celle observée dans un ensemble de particules superparamagnétiques. On observe que l'aimantation mesurée est d'autant plus grande que le pourcentage de cobalt est important ; dans le cas 47% Co la valeur est relativement élevée à froid, aussi bien en FC qu'en ZFC et elle augmente régulièrement avec la température dans les deux mesures, qui se rejoignent à haute température.

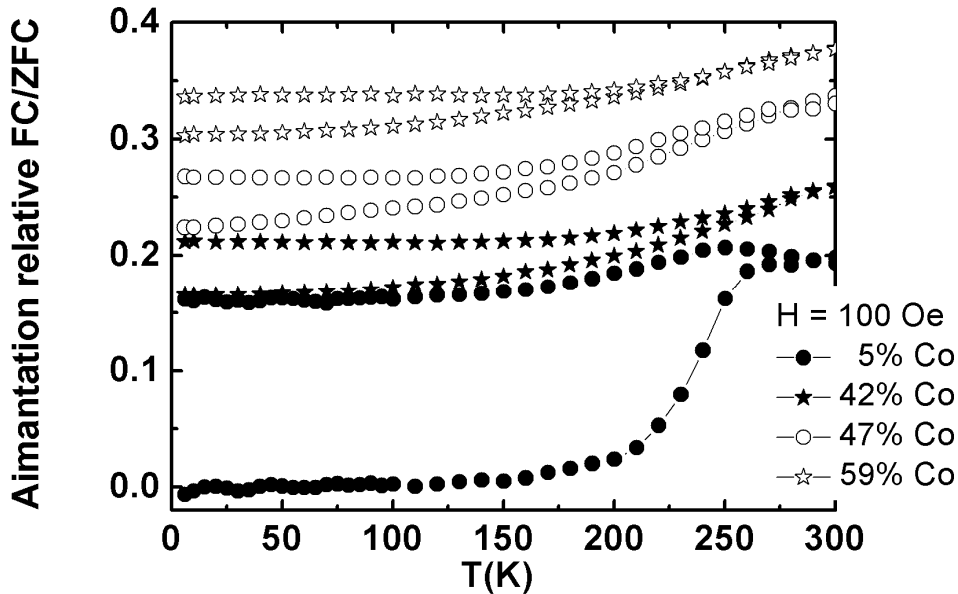


Fig. 3.17. Aimantation relative ZFC/FC en fonction de la température pour les échantillons 5% Co, 42% Co, 47% Co et 59% Co.

Ces caractéristiques peuvent être qualitativement expliquées avec le modèle de Stoner-Wohlfarth, qui décrit le retournement sous champ de particules uniaxiales [Cul72]. L'énergie d'une particule d'aimantation à saturation M_s et de constante d'anisotropie K est donnée par la relation

$$E = K \sin^2 \theta - HM_s \cos(\alpha - \theta), \quad 61.$$

où H est le champ appliqué, θ l'angle entre l'aimantation et l'axe de facile anisotropie et α l'angle entre le champ appliqué et l'axe de facile anisotropie. Le renversement sous champ est décrit, pour une valeur de α donné, en minimisant cette énergie pour toute valeur de H . On obtient alors une courbe universelle pour l'aimantation réduite $m = M/M_s$ en fonction du champ réduit $h = H / (2K/M_s)$.

Pour passer de cette description d'une particule unique à celle d'une assemblée de particules on fait l'hypothèse que les axes d'anisotropies sont orientés de façon aléatoire dans tout l'espace. Obtenant par un calcul numérique la courbe d'aimantation en fonction de l'angle entre l'axe facile d'une particule et la direction d'application du champ ; moyennant ensuite sur l'ensemble des orientations possibles, on trouve la courbe d'aimantation attendue pour toute l'assemblée (Fig. 3.18).

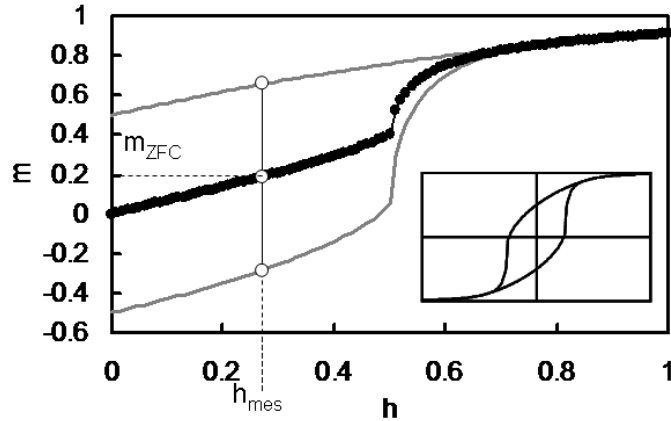


Fig. 3.18. Aimantation m_{ZFC} attendue lors de la mesure ZFC pour une assemblée de particules, obtenue à partir de la courbe d'aimantation calculée avec le modèle de Stoner-Wohlfarth (en insert).

Cette courbe permet facilement de prédire quel sera l'aimantation de cette même assemblée de particules dans la mesure ZFC : Si l'on suppose que l'échantillon est parfaitement désaimanté à haute température (quelle que soit la valeur de l'anisotropie), puis refroidi, la distribution des aimantations avant l'application du champ de mesure h_{mes} est homogène dans l'espace (la rémanence est nulle). Lorsque l'on applique le champ (dans notre cas 100 Oe), la moitié des particules dont l'aimantation est orientée dans la demi-sphère centrée sur le champ appliqué « se couchent » dans la direction de h_{mes} alors que, pour l'autre moitié des particules dont l'aimantation est orientée dans l'autre demi-sphère, les aimantation s'écartent au contraire de la direction du champ. L'aimantation résultante m_{ZFC} est simplement donnée par la moyenne de ces deux contributions, lues directement sur la courbe Stoner-Wohlfarth (Fig. 3.18).

On observe que l'aimantation m_{ZFC} augmente quasi linéairement jusqu'au champ coercitif, à $h_{mes} = 0.5$, où m_{ZFC} vaut 0.4 et qu'elle augmente beaucoup plus rapidement pour des champs appliqués plus élevés. Ce calcul permet aussi d'illustrer qualitativement l'augmentation de m_{ZFC} lorsque la température augmente (bien que le modèle ne soit strictement valable qu'à $T = 0$). Si lorsque la température augmente la valeur de l'anisotropie effective diminue, que ce soit parce que K diminue ou parce que l'agitation thermique favorise le renversement de l'aimantation, la valeur de h_{mes} (donné par le champ appliqué H divisé par $2K/M$) augmente et m_{ZFC} avec elle. (On notera d'ailleurs que cette description de l'aimantation mesurée en ZFC – à basse température – est aussi valable dans le cas où les particules sont superparamagnétiques.)

La description de l'aimantation mesurée après refroidissement sous champ peut aussi être obtenue par le modèle de Stoner-Wohlfarth. Si on considère que, à haute température, là où l'anisotropie effective est plus faible, l'application du champ H_{FC} entraîne le retournement irréversible d'une partie des aimantations, on obtient alors que la mesure à basse température ne se fait plus avec deux sous-populations d'aimantations compensées à champ nul (comme dans le cas ZFC). Pour déterminer quelles sont les aimantations ayant été retournées à haute température, il faut considérer le champ de retournement en fonction de l'angle α . Le champ de retournement en fonction de l'angle pour des particules uniaxiales est représenté à la figure 3.19. Sur cette figure, l'axe horizontal représente l'orientation de l'axe facile. L'astroïde en trait plein décrit, pour une direction donnée, le champ qu'il faut appliquer pour retourner l'aimantation. Ce champ est, en unités réduites, égal à 1 quand le champ est appliqué selon l'axe facile (le champ de retournement coïncide alors avec le champ coercitif, qui est maximal) ou selon la direction difficile. Il est minimum et vaut 0.5 quand le champ est appliqué à 45° de l'axe facile (le champ coercitif est minimum).

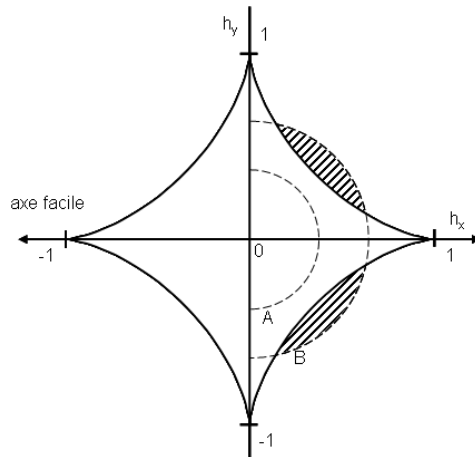


Fig. 3.19. Diagramme polaire du champ de retournement, en unités réduites, d'une particule uniaxiale en fonction de la direction d'application du champ. Lors de l'application d'un champ inférieur à 0.5, pour une assemblée de particules (courbe A), aucune aimantation n'est retournée. Lors de l'application d'un champ supérieur à 0.5 (sur la courbe B, $h_{FC} = 0.65$), une partie des aimantations autour de 45° est retournée (partie hachurée).

Si maintenant dans la mesure FC le champ réduit h_{FC} associé à H_{FC} est inférieur à 0.5 (indiqué par le demi-cercle « A » sur la figure 3.19), il n'entraîne aucun retournement de l'aimantation et la mesure donnera le même résultat que celui trouvé en ZFC. Si d'autre part il est supérieur à 1, toutes les aimantations seront retournées dès l'ambiante et les aimantations mesurées seront égales à celles qui auraient été mesurées sur un échantillon préalablement saturé. Le cas intermédiaire est celui où h_{FC} est suffisant pour retourner seulement une partie des aimantations, celles dont les axes faciles forment un angle autour de 45° par rapport au champ appliqué (indiqué par le demi-cercle « B »). Le calcul numérique de l'aimantation attendue lors de la mesure FC en fonction de h_{mes} est un peu plus compliqué ; le résultat est donné pour quelques valeurs de h_{FC} (Fig. 3.20).

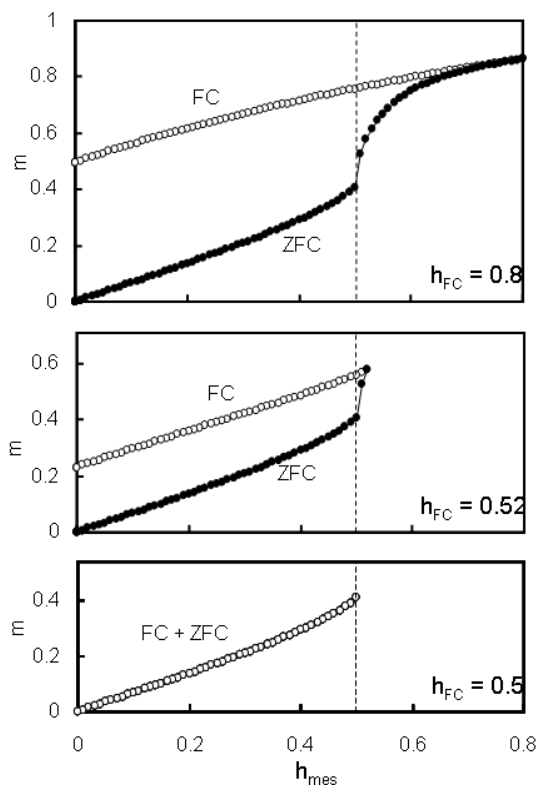


Fig. 3.20. Aimantation attendue lors de la mesure FC pour une assemblée de particules, en fonction du champ de mesure h_{mes} (en unités réduites) pour différentes valeurs du champ h_{FC} appliqué lors du refroidissement.

Puisque l'anisotropie augmente quand T diminue, h_{mes} diminue lui aussi jusqu'à une valeur minimale, la même que pour la mesure ZFC. Si h_{FC} est inférieur à 0.5, les aimantations ZFC et FC sont identiques. Si h_{FC} est supérieur à 0.5, les aimantations ZFC et FC sont identiques à haute température mais peuvent être différentes à base température, selon la valeur minimale de h_{mes} .

Ce modèle reproduit qualitativement les résultats expérimentaux : valeur finie d'aimantation en ZFC et en FC ; aimantation croissante avec la température ; et courbes qui se rejoignent à haute température. Si on compare le champ utilisé pour les mesures ZFC/FC (100 Oe) aux champs coercitifs mesurés dans nos échantillons (1 à 2 kOe à $T = 6$ K ; 0.1 à 0.2 kOe à $T = 300$ K) les valeurs correspondantes pour h_{mes} varient de ~ 0.1 à 1.0, ce qui rend probable la présence des effets décrits. L'accord quantitatif n'est cependant pas possible pour au moins deux raisons : 1) nous avons probablement dans nos échantillons une dispersion des valeurs d'anisotropie que nous n'avons pas pris en compte dans le calcul ; 2) le modèle de Stoner-Wohlfarth ne prend pas en compte les effets de température, forcément présents.

Comme nous avons vu, l'échantillon 5% Co est superparamagnétique à la température ambiante. Nous croyons que ce comportement superparamagnétique est modifié par l'interaction d'échange entre le cœur et la coquille. Comme l'échantillon 5% Co est très oxydé, les agrégats cœur-coquille sont bien séparés uns des autres et il n'y a pas d'interactions entre eux.

Dans les autres échantillons moins oxydés, la coquille antiferromagnétique est mince et nous avons des interactions entre les agrégats cœur-coquille, ce pourquoi elles ne présentent pas un comportement superparamagnétique à la température ambiante.

Pour confirmer notre affirmation sur le superparamagnétique nous allons présenter l'évolution avec la température du champ d'échange et du champ coercitif dans les deux échantillons, présentés sur la figure 3.21.

Dans le cas de l'échantillon 5% Co le champ coercitif et le champ d'échange diminuent lentement quand la température augmente et disparaissent à 250 K. Comme le couplage d'échange se maintient en même temps que le champ coercitif, cela prouve la contribution de l'anisotropie antiferromagnétique. Pour l'échantillon 47% Co le champ coercitif diminue lentement avec la température jusqu'à l'ambiante alors que le décalage d'échange s'effondre avant même que la température atteigne 100 K. La disparition du décalage d'échange associée au maintien d'un champ coercitif élevé est la conséquence du fait que les spins à l'interface sont désordonnés.

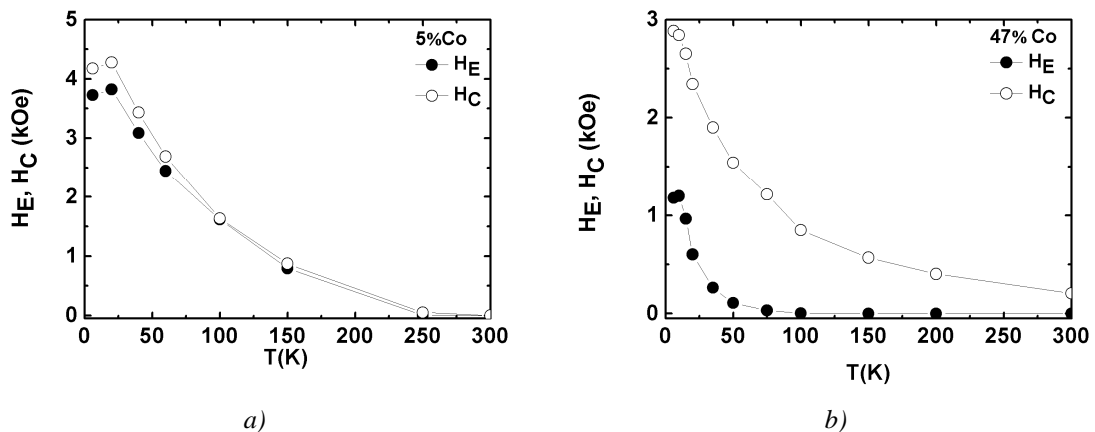


Fig.3.21. Décalage d'échange et champ coercitif en fonction de température pour les échantillons : a) 5% Co et b) 47% Co.

Pour des particules monodomaines suffisamment petites l'énergie de barrière devient si petite que les fluctuations thermiques peuvent dépasser l'énergie d'anisotropie. Dans ce cas le renversement spontané de l'aimantation d'une particule d'une direction facile à l'autre apparaît,

même en l'absence d'un champ magnétique appliqué. La direction de l'aimantation fluctue entre les deux minimums avec une fréquence f d'où un temps de relaxation caractéristique $\tau = (2\pi f)^{-1}$. Si la température diminue les fluctuations diminuent et l'anisotropie stabilise l'aimantation. Le système se retrouve dans un état d'équilibre stable quand le temps de relaxation τ devient plus long que le temps de mesure τ_m .

Le comportement magnétique du système est caractérisé par la température de blocage $T_B \approx (KV/k_B) \times \ln(\tau_m/\tau_0)$ en dessous de laquelle les moments magnétiques des particules sont gelés. Dans notre cas, $\tau_m = 100$ s et $\tau_0 = 10^{-9}$ s. On obtient $\ln(\tau_m/\tau_0) = 25$. On peut calculer la température de blocage ($T_B \approx KV/25k_B$) pour les deux échantillons à partir de l'anisotropie du cobalt et de la dimension du cœur ferromagnétique des particules. On obtient pour l'échantillon 5% Co une température de 0.4 K et pour l'échantillon 47% Co une température de 2.4 K. On constate que les températures calculées sont faibles par rapport aux températures expérimentales. Donc l'anisotropie du cobalt ne peut expliquer la stabilité de l'aimantation à haute température.

On a affirmé que le comportement superparamagnétique est modifié par l'interaction d'échange entre le cœur et la coquille. Comme l'interaction d'échange est à courte portée, on va utiliser une analyse surfacique du couplage d'échange F/AF. On compare donc l'énergie du couplage d'échange à l'interface avec les fluctuations thermiques.

Lors du retournement de l'aimantation de F, le décalage d'échange H_E correspond à la valeur de champ tel que l'énergie de Zeeman de F ($H_E M_F V_F$) soit égale à l'énergie d'interaction E_{int} . En faisant l'hypothèse qu'il s'agit d'une énergie d'interaction d'interface, on peut l'exprimer sous la forme du produit d'une densité surfacique d'énergie d'interaction σ_{int} par la surface de couplage A_{int} . Ainsi, il vient l'expression suivante pour H_E

$$\sigma_{int} A_{int} = H_E M_F V_F. \quad 62.$$

En calculant $\sigma_{int} A_{int}$ et en le comparant avec $25 k_B T_B$ pour les deux échantillons 5% Co et 47% Co, on obtient $\sigma_{int} A_{int} < 25 k_B T_B$ (où k_B est la constante de Boltzmann, qui vaut $k_B = 1.3807 \times 10^{-16}$ erg/K, et $T_B = 300$ K).

Comme on trouve que $\sigma_{int} A_{int} \ll 25 k_B T_B$, il y a bien un grand décalage entre les températures calculées et expérimentales et on conclut que l'interaction d'échange ne peut pas non plus expliquer la stabilité de l'aimantation à température ambiante.

3.2.7 Effet de traînage

L'effet de traînage se manifeste le plus souvent par une diminution du décalage d'échange et du champ coercitif après plusieurs mesures successives. Ce phénomène est dû à une instabilité de la configuration magnétique obtenue lors du refroidissement sous champ mais comme on le verra il est cependant difficile d'en identifier l'origine exacte.

Le traînage magnétique observé dans l'alliage 47% Co est illustré à la figure 3.22. Le cycle d'aimantation complet a été mesuré successivement à quatre reprises à 6 K puis, à différentes températures, le cycle est mesuré en effectuant trois balayages en champ (de + 30 kOe à - 30 kOe, puis de - 30 kOe à + 30 kOe et enfin à nouveau de + 30 kOe à - 30 kOe). Dans cette série de mesures en fonction de la température l'échantillon est à chaque fois refroidi sous champ depuis l'ambiante, jusqu'à la température de mesure.

Comme on le remarque, le premier cycle d'aimantation est sensiblement différent des cycles suivants. Dans toutes les mesures effectuées les branches en champ croissant sont presque identiques d'un balayage à l'autre et seules les branches en champ décroissant montrent un traînage significatif. De plus la forme de la première branche descendante n'est pas la même que les suivantes, qui sont de plus en plus symétriques par rapport à la branche en champ croissant.

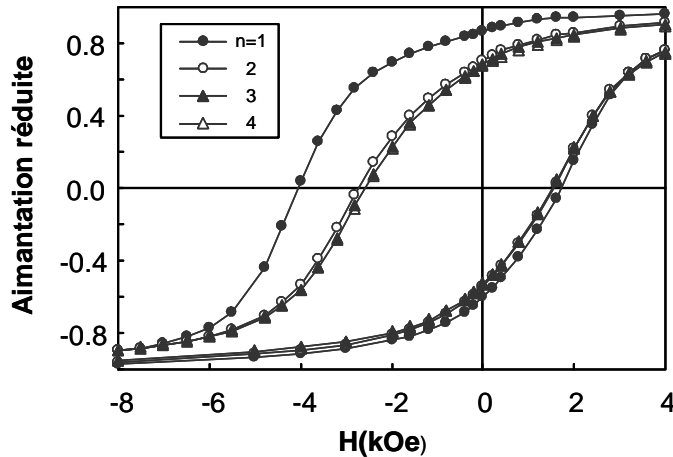


Fig. 3.22. Cycles d'aimantation successifs mesurés dans l'alliage 47% Co à 6 K, après refroidissement depuis l'ambiante sous 30 kOe.

Pour compléter ces observations on peut mentionner que : 1) aucun effet de traînage n'est observé dans les échantillons refroidis sans champ ; 2) le traînage ne s'accompagne d'aucune variation mesurable de l'aimantation à saturation ; 3) il n'y a aucun décalage vertical des cycles.

Puisque le champ coercitif en champ croissant n'est presque pas affecté par le traînage et qu'il n'y a pas d'effet lorsque le refroidissement se fait sans champ magnétique appliqué, on peut considérer que l'effet du traînage est la réduction du décalage d'échange H_E . La réduction de H_E mesurée à 6 K après quatre balayages complets, ainsi que le ratio des deux premiers champs d'échanges – pour $n = 1$ et $n = 2$ – mesuré à différentes températures sont présentés sur la gauche de la figure 3.23. Comme on l'observe, le traînage dans nos agrégats cœur-coquille n'est pas un phénomène progressif et seule la configuration initiale est métastable. Cette observation est différente de celle faite dans certains systèmes, par exemple les couches minces, où l'effet du traînage est beaucoup plus progressif, avec souvent une décroissance du décalage d'échange en $1/\sqrt{n}$ [Bin04].

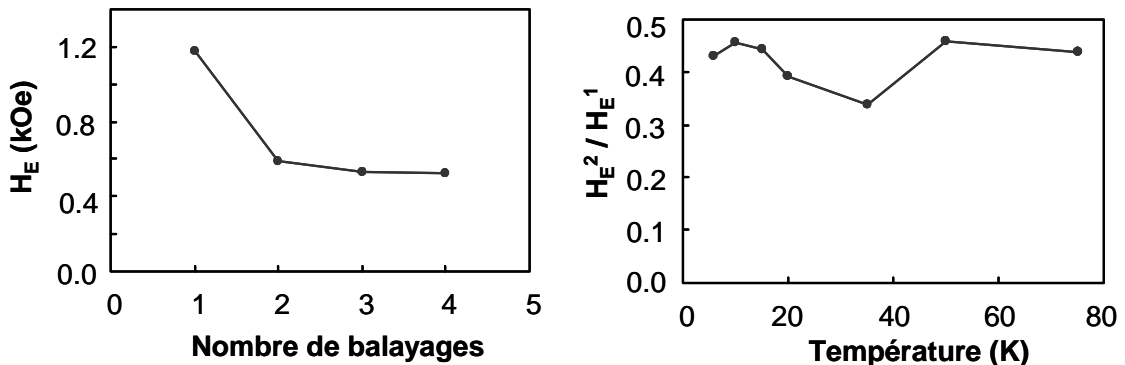


Fig. 3.23. À gauche : décalage d'échange pour des cycles d'aimantation successifs dans l'alliage Co 47% à 6 K, après refroidissement depuis l'ambiante sous 30 kOe ; à droite : ratio des deux premiers champs d'échange en fonction de la température.

Il est aussi intéressant de constater qu'à toute température, la diminution de décalage d'échange due au traînage est toujours de l'ordre de 40% (Fig. 3.23 à droite) alors que, sur la même plage de température, H_c passe de 1.2 kOe à 30 Oe. Autrement dit le traînage, s'il est bien lié au couplage d'échange, ne semble pas correspondre à un phénomène thermique.

Le modèle de Hoffman [Hof04] permet d'expliquer que le traînage n'est observé que lors du premier balayage. L'effet de traînage est lié au fait que l'antiferromagnétique est métastable après refroidissement sous champ et s'aligne sur un axe donné par le ferromagnétique lors du premier retournement, comme on peut le voir sur la figure 2.14 du chapitre 2.

En complément de l'effet de traînage on observe également *l'asymétrie de la courbe d'hystérésis* entre les branches descendant et ascendant du cycle, après le refroidissement sous champ. L'asymétrie est liée aux différents mécanismes de retournement de spins dans la couche pour chaque branche.

3.2.8 Agrégats de cobalt dans une matrice métallique (14% Co-86% Ag)

Pour comprendre mieux les propriétés de transport dans les échantillons étudiés on a déposé des nanoparticules de cobalt dans une matrice métallique, en l'occurrence l'argent. Dans ce paragraphe on présente les propriétés magnétiques de cet échantillon.

Pour ce type d'agrégats de cobalt déposés dans une matrice métallique on s'attendrait à avoir une température de blocage de 70 K [Par97] ; cependant à la température ambiante l'échantillon n'est pas superparamagnétique ; l'aimantation sature à 30 kOe, le cycle est centré et ouvert avec un faible champ coercitif de 0.04 kOe. À basse température on s'attendrait à avoir un cycle centré [Par97] mais en fait le cycle est décalé dans la direction opposée au champ de refroidissement avec un champ de décalage de 0.1 kOe (Fig. 3.24). Le décalage du cycle prouve que l'échantillon a été oxydé (sans intention) pendant le dépôt. La dose d'oxygène est évaluée à 70 Langmuir en utilisant la procédure décrite par C. Portemont [Por06].

Les deux branches de la courbe de rémanence sont presque confondues avec une différence entre les maximums des branches de 2.4×10^{-5} emu. Les deux courbes ne sont pas totalement confondues parce que les agrégats de cobalt à cause de l'oxydation. Pour ce type d'agrégats de cobalt déposés dans une matrice métallique on s'attend à avoir une température de blocage de 70 K [Par97] ; dans le cas présent la température de blocage pour l'antiferromagnétique est de 120 K.

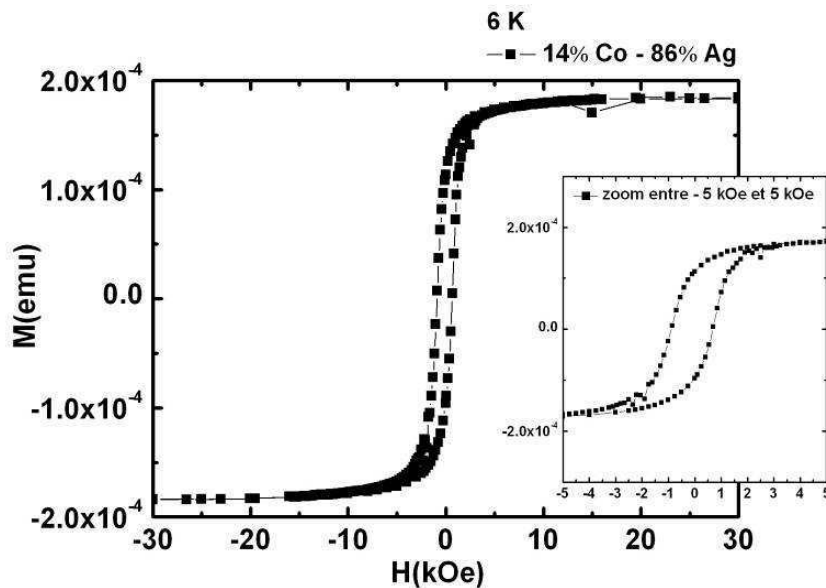


Fig. 3.24. Cycle d'aimantation à 6 K pour l'échantillon 14% Co-86% Ag.

3.2.9 Discussion

Les systèmes ferromagnétique-antiferromagnétique sont caractérisés par le couplage d'échange [Mei56], couplage qui conduit à un décalage du cycle d'hystérésis. Le cycle est caractérisé par le champ coercitif et le champ de décalage, dépendants de la température et de la taille des particules. Dans notre cas la variation avec la température est de type exponentiel, ce qui peut s'expliquer par la présence des verres de spins dans le système, comme suggéré par d'Aquino [Aqu05].

En ce qui concerne l'aimantation à saturation, elle ne dépend pas de la température pour

les échantillons métalliques mais pour l'échantillon très oxydé (5% Co) elle diminue lorsque la température augmente. De plus, pour cet échantillon l'aimantation est plus élevée en champ positif qu'en champ négatif (voir les figures 3.6 et 3.13). En fait la principale observation est que l'aimantation est plus grande après refroidissement sous champ et en champ positif à cause de la contribution d'une zone non compensée à l'interface entre Co et CoO.

Des nanoparticules ferromagnétiques de cobalt, de 4 nm de diamètre, déposées dans une matrice antiferromagnétique, peuvent avoir un comportement superparamagnétique intéressant [Sku03]. Parmi nos échantillons le seul qui présente un comportement superparamagnétique a une température de blocage proche de la température ambiante. C'est l'échantillon très oxydé avec 5% Co. Visiblement le comportement superparamagnétique est modifié par l'interaction d'échange entre le cœur et la coquille. En effet les agrégats cœur-coquille sont bien séparés les uns des autres et il n'y a pas d'interactions entre eux, le cœur de ces agrégats est petit et ils devraient avoir une température de blocage superparamagnétique basse.

Dans les autres échantillons, moins oxydés, les agrégats sont très proches les uns des autres. Les interactions entre les cœurs sont dominantes au point que la couche d'agrégats se comporte plus comme une couche mince que comme une assemblée d'agrégats. Dans ces conditions le concept même de superparamagnétisme ne s'applique plus. Une autre caractéristique de l'échantillon à 47% Co est l'effet de traînage. Cet effet se manifeste par une diminution du décalage d'échange et du champ coercitif après plusieurs mesures successives. Ce phénomène est dû à une instabilité de la configuration magnétique obtenue lors du refroidissement sous champ. Dans notre cas le traînage est observé uniquement lors du premier balayage. Le modèle de Hoffman permet d'expliquer cet effet. L'effet de traînage est donné par le fait que l'antiferromagnétique se repositionne au deuxième cycle sur un axe donné par le ferromagnétique.

En résumé, le système étudié présente des propriétés magnétiques spécifiques aux systèmes ferromagnétiques-antiferromagnétiques mais aussi des propriétés particulières qu'on a expliquées à partir de modèles présentés dans la littérature.

3.3 Magnétorésistance (MR)

3.3.1 Introduction

La magnétorésistance a été mesurée en fonction de la température et sous différentes configurations pour l'ensemble des alliages. Un exemple est donné à la figure 3.25 pour l'alliage 47% Co, mesuré à 300 K et à 6 K après refroidissement sous un champ de 30 kOe depuis l'ambiante. On remarque que la magnétorésistance est faible et que la courbe à 6 K est décalée en champ et non symétrique en champ croissant et décroissant, ces deux caractéristiques étant la conséquence du couplage d'échange. La MR à 300 K est pour sa part maximale à champ nul et présente une saturation lente à haut champ. L'amplitude de la MR, qui ne dépasse pas 0.1% dans tous les alliages granulaires mesurés, rend la mesure difficile dans bien des cas. Plus la résistance de l'échantillon est élevée plus le bruit de mesure est élevé et, en pratique, la mesure n'est pas possible dans les échantillons les plus oxydés. D'autre part la stabilité thermique constitue dans certains cas une difficulté supplémentaire : Comme il a été rapporté précédemment le coefficient de résistivité de nos alliages est de 300 à 600 ppm/K, soit 0.03% à 0.06% par Kelvin. La durée du cycle de mesure de magnétorésistance étant de plusieurs heures, la moindre dérive en température entraîne une variation de résistivité parfois d'amplitude comparable à la MR.

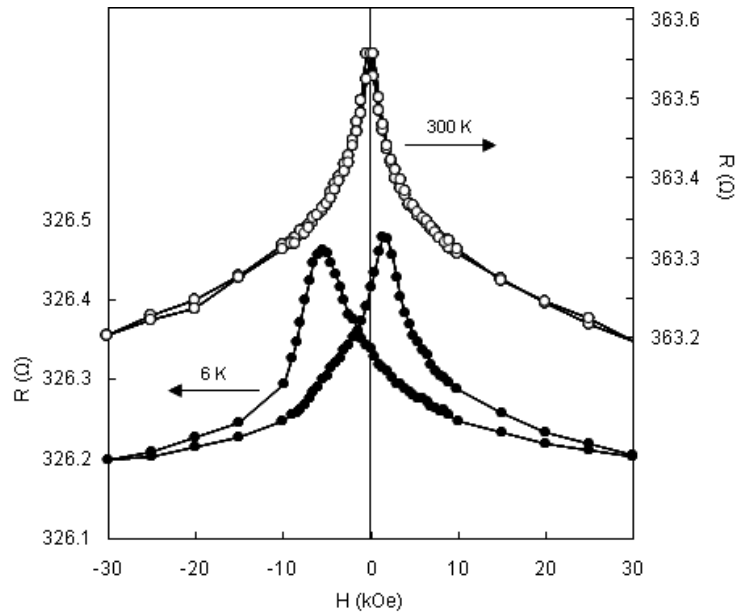


Fig. 3.25. Résistance en fonction du champ magnétique mesurée à 6 K et 300 K dans l'alliage 47% Co.

3.3.2 Mesures selon différentes configurations

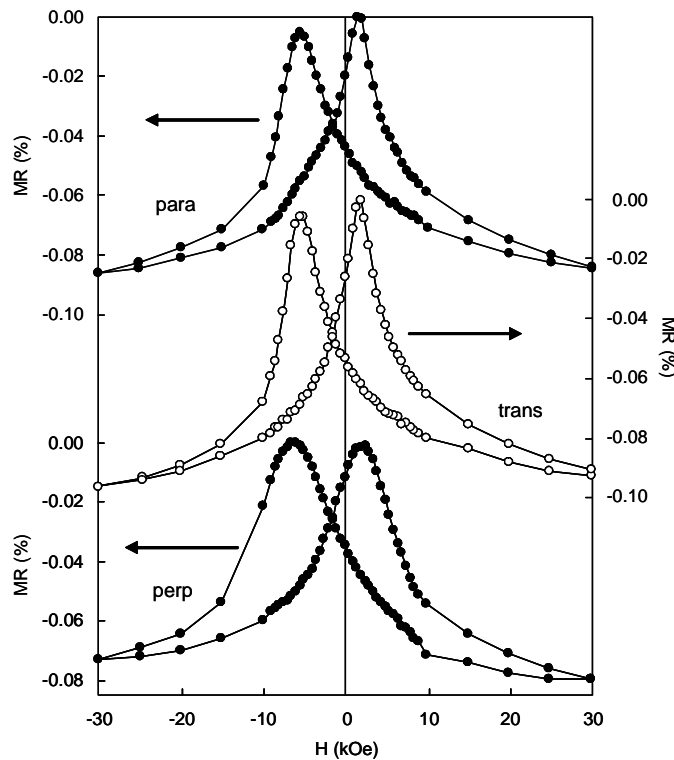


Fig. 3.26. Magnétorésistance en fonction du champ magnétique mesurée à 6 K dans l'alliage 47% Co pour différentes géométries de mesure : H dans le plan de la couche, parallèle à I (para.) ; H dans le plan de la couche, perpendiculaire à I (trans.) ; H perpendiculaire à la couche (perp.).

La mesure de la magnétorésistance selon différentes géométries permet de vérifier dans quelle mesure l'AMR contribue aux résultats. Puisque l'AMR dépend de l'orientation relative du champ appliqué et du courant, la mesure en appliquant le champ selon trois directions par rapport à la couche permet d'en déterminer l'amplitude. Comme on l'observe à la figure 3.26 la mesure « para » et la mesure « trans », qui correspondent aux configurations parallèles et

perpendiculaires pour l'AMR, ont une forme pratiquement identique, avec une amplitude supérieure de 20% en configuration transverse. Cette contribution correspond probablement à la contribution de l'AMR, qui n'est donc pas dominante. Selon ces mesures, la magnétorésistance observée est majoritairement de type magnétorésistance géante, avec une amplitude qui dépend essentiellement de l'orientation relative des aimantations traversées par les électrons de conduction. On remarque aussi que la mesure de magnétorésistance avec le champ perpendiculaire à la couche n'a pas la même forme que les deux autres mesures : les pics sont à la fois plus large et plus arrondis. Dans le cas où les agrégats seraient sphériques et sans interaction, la répartition aléatoire des axes d'anisotropie des particules conduirait à un comportement isotrope de l'aimantation quelle que soit la direction du champ appliqué. A l'inverse, avec un film mince, même dans le cas où l'anisotropie est isotrope, le champ démagnétisant en perpendiculaire rendrait la couche plus difficile à saturer dans cette direction. Le fait que dans notre cas les courbes de MR soient anisotropes en champ perpendiculaire indique donc une légère structuration « en couche » du matériau. Cela peut correspondre à une anisotropie de forme du cœur ferromagnétique ou à la formation d'îlots de particules couplées dans le plan.

3.3.3 Variation en fonction de la composition

La magnétorésistance a été mesurée pour l'ensemble des alliages pour deux températures, 4 K et 300 K. L'amplitude de magnétorésistance varie peu comme on peut le voir sur la figure 3.27. Cependant l'échantillon 5% Co n'a pas été mesuré du fait de sa trop forte résistivité.

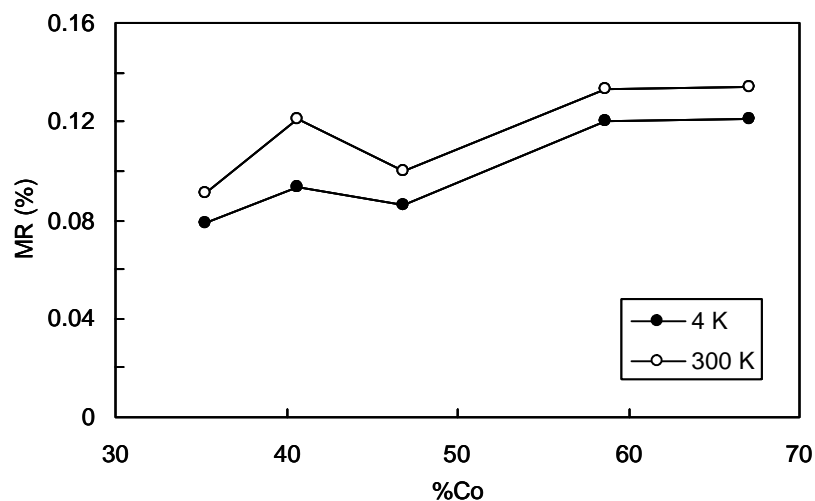


Fig. 3.27. Magnétorésistance en fonction de la composition mesurée à 4 K et à 300 K.

3.3.4 Comparaison entre MR et aimantation

Avec une MR de type magnétorésistance géante, on attend un minimum de résistivité quand les aimantations sont alignées (à fort champ appliqué) et un maximum de résistivité quand les aimantations sont désordonnées. Dans une multicouche idéale, lorsque le couplage est antiferromagnétique, la configuration où la résistivité est maximale correspond à un état antiparallèle des aimantations. Avec des agrégats la configuration est beaucoup moins nette et l'état de désordre maximum n'est pas aussi bien défini.

Nous verrons plus loin comment l'analyse comparée des courbes d'aimantation et de magnétorésistance permet de tirer certaines conclusions concernant la configuration locale des aimantations. En premier lieu, il est cependant intéressant de comparer les valeurs de champs coercitifs mesurés par magnétométrie et les valeurs de champs au maximum de magnétorésistance.

Un exemple de courbes de magnétorésistance et d'aimantation mesurée dans un même

alliage, à basse température et avec refroidissement sans champ, est présenté à la figure 3.28. Dans ce cas on observe bien la concordance des deux champs coercitifs, à gauche et à droite, avec les deux maximums de MR. Ici, maximum de désordre et aimantation nulle coïncident. On note aussi que la mesure de magnétorésistance présente une saturation beaucoup plus lente que l'aimantation. On rappelle que ce phénomène, qui sera décrit plus en détails plus loin, peut correspondre soit à une contribution importante de petites particules à la MR (alors qu'elles contribuent peu à l'aimantation) ou alors à une contribution de spins de susceptibilité plus faible, qui sont parfois identifiés à la surface des agrégats.

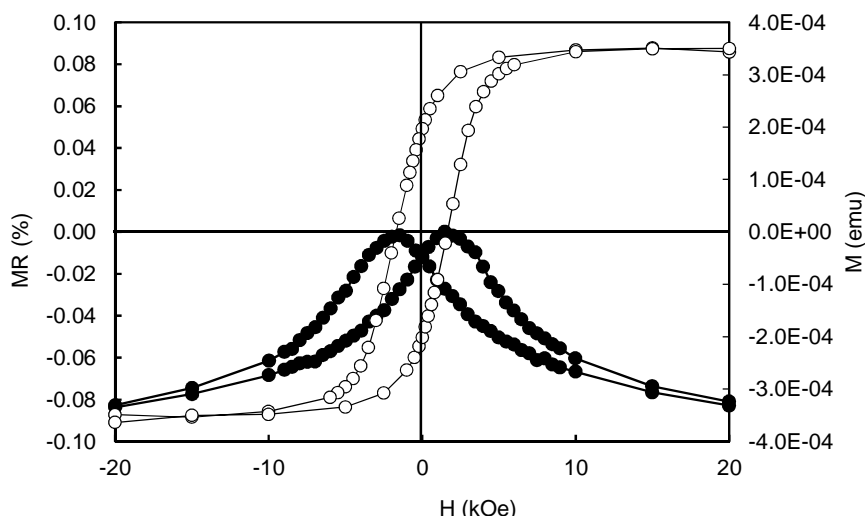


Fig. 3.28. Magnétorésistance et aimantation de 47% Co (ZFC à 20 K).

Dans le cas où la mesure est effectuée après refroidissement sous champ la situation plus complexe à cause du phénomène de traînage, qui est aussi observé dans les mesures de magnétorésistance. Trois mesures de MR successives à 6 K sont présentées à la figure 3.29a. Tout comme dans le cas de l'aimantation le traînage ne concerne que la branche descendante et l'essentiel de la diminution du champ de MR maximum (H_{MR}) survient lors du premier balayage. La comparaison entre les valeurs de champs H_{MR}^- et H_{MR}^+ et les champs coercitifs H_c^- et H_c^+ mesurés en $M(H)$ est présentée sur les figures 3.29b, 3.29c et 3.29d. À la précision de la mesure près, le champ mesuré dans la branche montante (qui ne présente pas de traînage) est le même. Par contre, les champs H_{MR}^- diffère sensiblement de H_c^- , avec une grandeur en valeur absolue plus élevée à basse température et une décroissance plus importante quand T augmente. Bien que la différence soit appréciable, il est difficile de dire si celle-ci indique une différence fondamentale entre mesure de MR et d'aimantation, ou pas. La présence de traînage indique que la configuration est métastable. Or, les conditions d'établissement du champ, la durée de la descente en température et la durée de la mesure sont très différentes au SQUID et au puits de champ. Ces petites différences peuvent être à l'origine du comportement observé, qui complique cependant l'analyse des corrélations présentée plus loin.

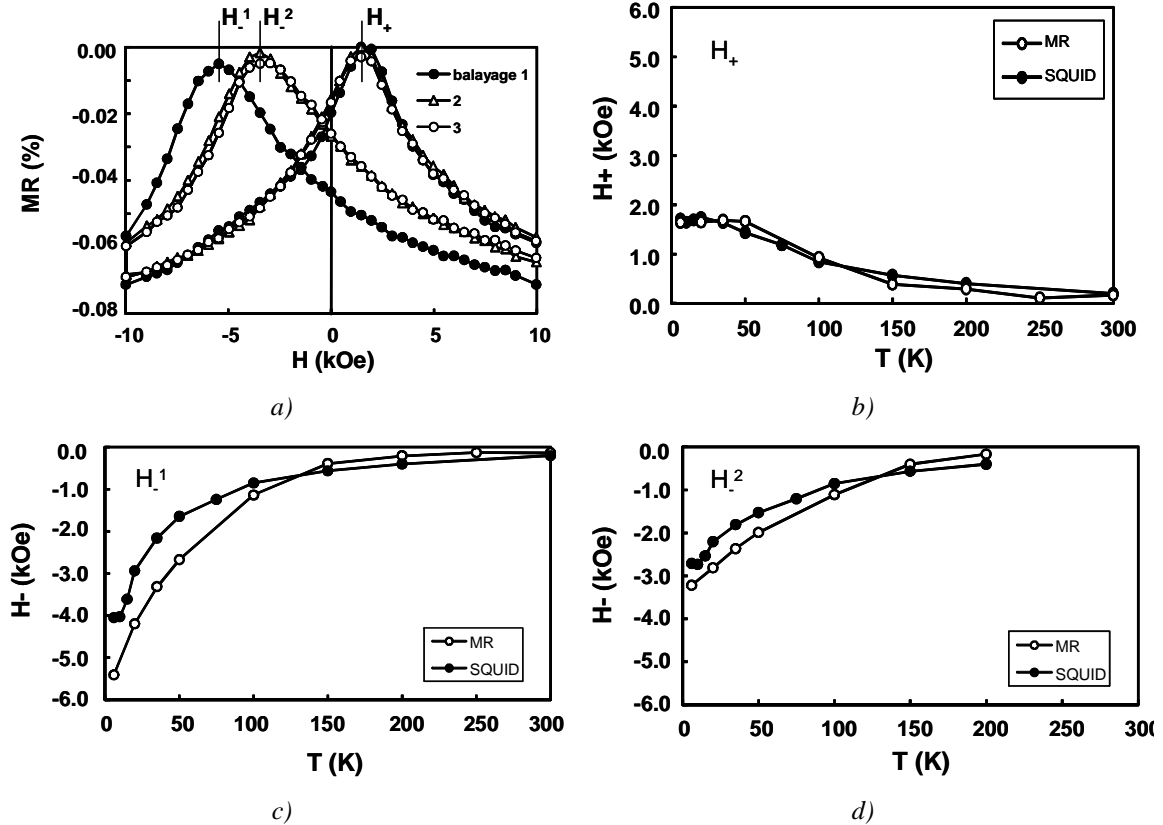


Fig. 3.29. a) Courbe MR avec traînage : FC à 6 K. b), c), d) champs coercitifs (47% Co).

3.4 Corrélations magnétiques, magnétorésistance à haut champ

Des informations complémentaires sur la magnétorésistance peuvent être obtenues en comparant la variation simultanée de l'aimantation et de la résistivité sous champ appliqué. En pratique, deux éléments sont à considérer : la présence possible de corrélations et une contribution à haut champ, alors que l'aimantation semble saturée.

3.4.1 Corrélations

Dans les systèmes présentant une magnétorésistance géante, la résistivité dépend de l'orientation relative des couches ou des agrégats successifs que traverse l'électron de conduction. Dans les multicouches à couplage AF, la configuration passe d'antiparallèle sans champ appliqué à parallèle au-delà du champ de saturation. La variation de l'orientation relative est maximale et la GMR prend dans ces systèmes sa plus grande valeur. Avec des agrégats, il faut considérer les orientations relatives des agrégats à l'échelle sondée par les électrons – le libre parcours moyen. Tout comme dans les multicouches on supposera que les aimantations des particules sont parallèles à fort champ. Par contre, sans champ et en l'absence de couplage, on considère plutôt que les aimantations sont désordonnées du fait (par exemple) de l'orientation aléatoire des axes d'anisotropie. Si la moyenne locale des aimantations des particules est égale à la moyenne globale, mesurée par magnétométrie, on attend la relation simple $MR \sim m^2$ avec m l'aimantation réduite.

La magnétorésistance de l'alliage 47% Co en fonction de m^2 , à 6 K et 300 K, est présentée à la figure 3.30. Dans la courbe à 6 K on remarque que le maximum de magnétorésistance dans la mesure en champ décroissant n'est pas du tout situé à $m^2 = 0$. Ceci s'explique par le fait que les champs coercitifs lors des balayages au SQUID et lors de la mesure de résistance ne coïncident pas. Par contre sur la branche retour, en champ croissant, le maximum de magnétorésistance coïncide parfaitement avec le champ coercitif mesuré sur la courbe $M(H)$. On observe alors que dans ce cas la variation de MR est linéaire jusqu'à $m^2 \sim 0,7$,

ce qui indique, à cette température, une absence de corrélation entre les aimantations. Par contre on observe aussi qu'au-delà (à haut champ) la croissance de la MR est plus rapide. La variation de MR en fonction de l'aimantation à 300 K est pour sa part réversible et présente un maximum à $m^2 = 0$, mais est légèrement aplatie, ce qui selon le modèle de Allia indique une légère corrélation entre les agrégats. Ce type de comportement – absence de corrélation à basse température, légère corrélation à haute température et contribution significative à haut champ – est observé dans tous nos échantillons.

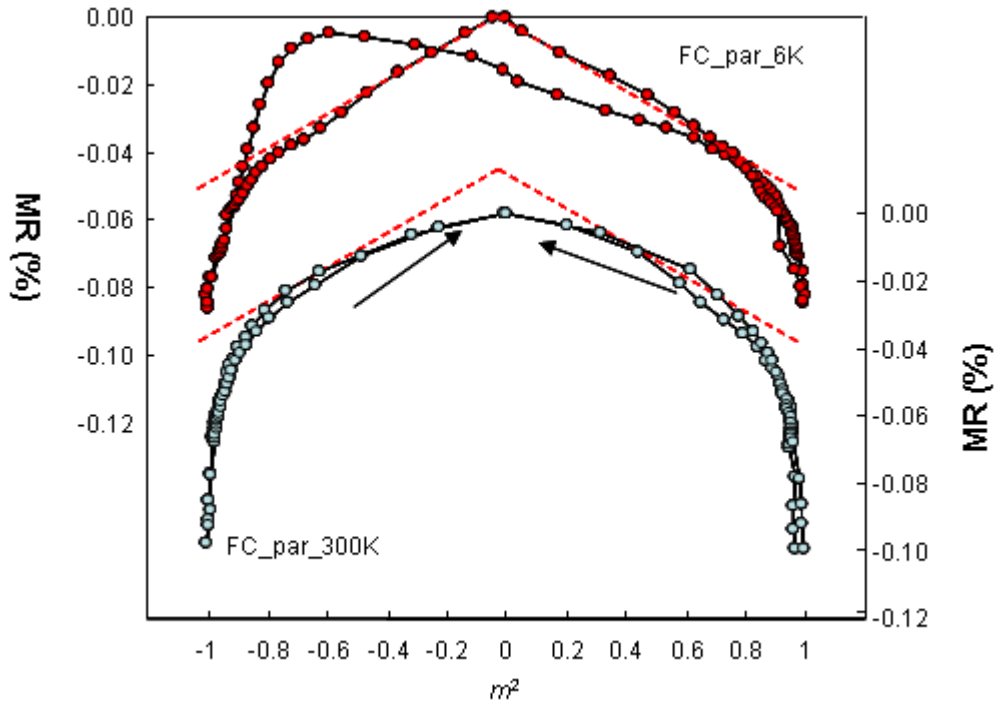


Fig. 3.30. Magnétorésistance en fonction de l'aimantation réduite à 6 K et 300 K dans l'alliage 47% Co.

L'analyse (dont les détails sont présentés en annexe) permet à partir de la déviation au comportement linéaire de calculer le paramètre R_m/λ avec R_m le rayon de corrélation et λ le libre parcours moyen. La mesure est difficile du fait du bruit de mesure parfois important et des dérives en température sur la magnétorésistance. L'alliage où les corrélations à haute température sont les plus nettement mises en évidence est le 41% Co, tel qu'illustré à la figure 3.31 où sont présentées les courbes de magnétorésistance en fonction de l'aimantation réduite et le résultat de l'analyse. On trouve dans ce cas que le rayon de corrélation magnétique est de l'ordre de deux fois le libre parcours moyen électronique et qu'il décroît avec le champ. Dans tous les échantillons étudiés, le paramètre R_m/λ vaut en moyenne ~ 1 . Ces valeurs ne sont pas très élevées puisque R_m/λ est supérieur à 100 dans des alliages tout métal, tel qu'illustré à la figure 1.16. Qui plus est, étant donné la forte résistivité de nos alliages le libre parcours moyen est petit et les corrélations magnétiques ne s'étendent vraisemblablement pas au-delà des premiers voisins. On notera toutefois que la corrélation étendue aux quelques agrégats proches voisins est semblable au résultat présenté au chapitre 1, dans l'alliage $\text{Co}_{32}(\text{SiO}_2)_{68}$. Encore ici, le mode de préparation des alliages a probablement un rôle déterminant sur la structure et le couplage entre particules, mais nos résultats semblent indiquer une corrélation comparable.

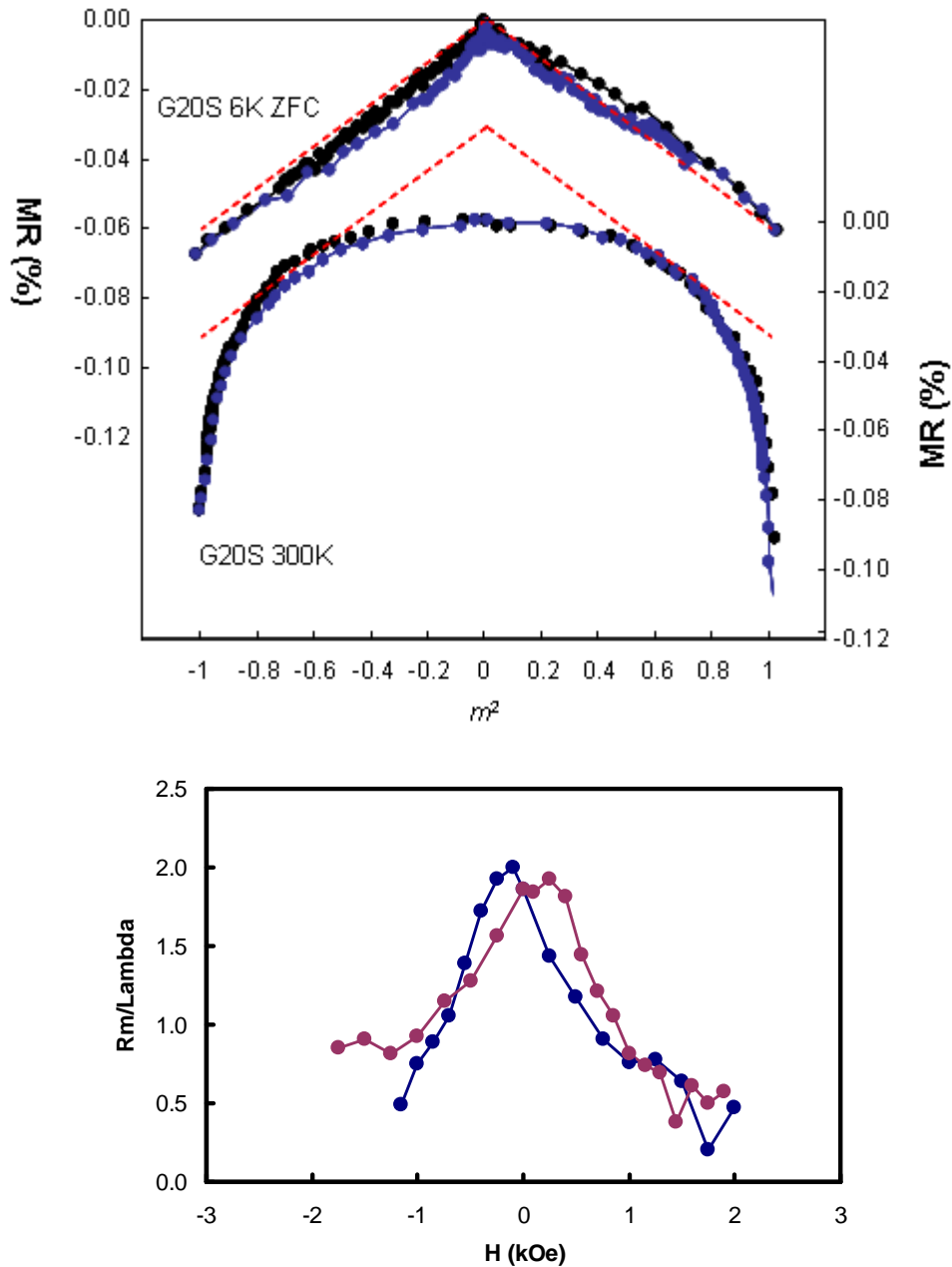


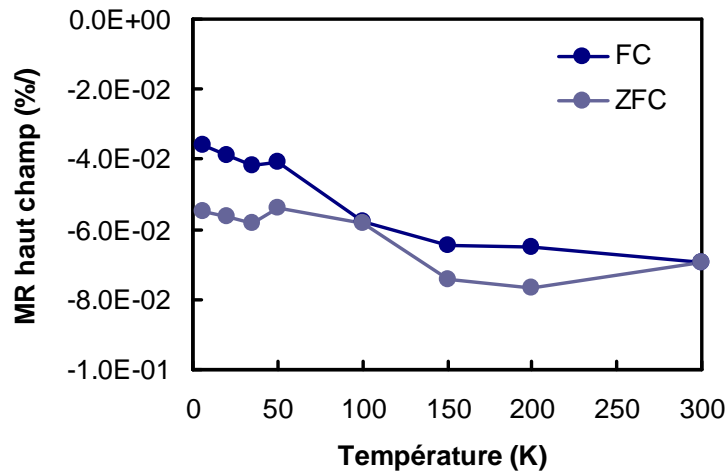
Fig. 3.31. Magnétorésistance en fonction de l'aimantation réduite et paramètre de corrélation à 300 K dans l'alliage 41% Co.

L'absence de corrélation à basse température – et sa faible valeur à l'ambiante – permet d'écarter le couplage entre particules pour expliquer la très faible magnétorésistance. À basse température, là où on observe que le comportement magnétique des agrégats est dominé par le couplage avec l'antiferromagnétique, nous observons néanmoins un comportement complètement décorrélé. L'ordre établi par le couplage d'échange est à courte portée. À haute température, la corrélation observée provient probablement de la faible valeur de l'anisotropie des particules qui fait en sorte que le couplage (dipolaire ou échange direct), même si il est faible, influe sur l'ordre à courte portée.

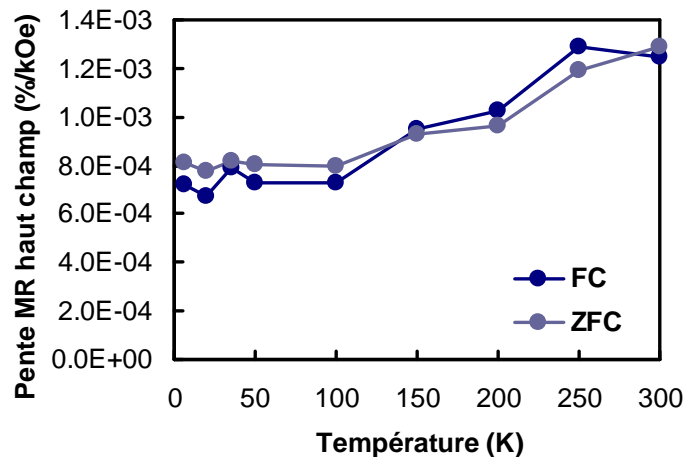
3.4.2 Magnétorésistance à haut champ

Une deuxième caractéristique propre à presque toutes nos mesures de magnétorésistance est la présence d'une contribution à haut champ relativement élevée. Cette contribution est bien visible sur les figures 3.30 et 3.31 et peut être évaluée par une analyse graphique en relevant la part de MR en excès de la contribution proportionnelle à l'aimantation.

Les proportions relatives de magnétorésistance à haut champ en fonction de la température pour l'alliage 47% Co, pour des mesures ZFC et FC, sont présentées à la figure 3.32a.



a)



b)

Fig. 3.32. a) Magnétorésistance à haut champ en fonction de la température pour l'alliage 47% Co, pour des mesures ZFC et FC ; b) pente à haut champ de la résistance en fonction du champ appliqué pour l'alliage 47% Co, pour des mesures ZFC et FC.

En dessous de 100 K, la MR à haut champ pour les mesures FC varie peu et vaut en moyenne 0.040%. Elle est aussi à peu près constante dans les mesures ZFC, mais sensiblement plus élevée (0.055%). Au-delà de 100 K les valeurs sont les mêmes dans les deux configurations, avec une contribution à la MR totale de 0.070%. Il s'agit là de la contribution majoritaire à la MR avec, d'après la mesure, un comportement différent en dessous de la température de blocage d'échange selon le mode de refroidissement.

Pour compléter ces observations nous avons mesuré la pente à haut champ sur toutes les courbes de magnétorésistance (Fig. 3.32b). On précise que cette mesure, bien qu'elle ne donne pas accès la même information, est plus directe que la précédente puisqu'elle ne fait pas intervenir le croisement des mesures d'aimantation et de MR et l'analyse – parfois un peu subjective – de la forme de la courbe. Sur le graphique on constate d'une part que les pentes sont identiques dans les configurations ZFC et FC et que, d'autre part, la valeur est constante jusqu'à 100 K et présente une augmentation à peu près linéaire au-dessus de cette température.

Selon les modèles présentés au chapitre 1 la contribution à haut champ peut être

attribuée à de petites particules superparamagnétiques, ou à des spins paramagnétiques aux interfaces. Comme on l'a vu nos alliages peu oxydés ne présentent pas les signes d'une contribution superparamagnétique. La courbe ZFC/FC ne présente pas l'allure attendue ; la rémanence, de 0.50 à 6 K, est de 0.35 à 300 K ; et le champ coercitif à 300 K est de 200 Oe. Si d'autre part une quantité importante de petites particules ou des spins étaient ancrés par l'antiferromagnétique, on pourrait attendre un décalage de l'aimantation en FC qui n'est pas non plus observé. Une hypothèse raisonnable est donc de supposer l'existence de spins, à l'interface Co/CoO, dont une partie présente un couplage fort avec l'oxyde et dont le champ de saturation est beaucoup plus élevé que dans le reste du matériau. Encore ici, comme dans le cas de la résistivité, le comportement que nous observons semble devoir beaucoup plus aux défauts du matériau qu'aux propriétés intrinsèques des agrégats de Co.

3.5 Effet Hall

Si la découverte de la magnétorésistance géante a permis de comprendre les questions fondamentales de la dépendance du spin de transport électrique, l'effet Hall est particulièrement pertinent parce qu'il est sensible à l'état magnétique du matériau et fournit des informations importantes sur le type de porteurs, la concentration et le libre parcours moyen si la résistivité est également connue. Pour l'étude de l'effet Hall extraordinaire attendu [Sat98, Ger02, Köt05, Soc05] on a présenté sur la figure 3.33 les mesures sur l'échantillon macroscopique 47% Co et sur l'échantillon lithographié 42% Co.

Les deux échantillons sont caractérisés par une résistivité de Hall extraordinaire positive pour toutes les températures de mesure. La différence entre les deux échantillons intervient dans la résistivité de Hall à saturation. Pour l'échantillon 47% Co elle augmente faiblement avec la température (comme l'échantillon métallique $\text{Co}_{61}\text{Al}_{26}\text{O}_{13}$ dans l'étude de Sato [Sat98]), ce qui se traduit par une faible dépendance de la diffusion magnétique avec la température.

Pour l'échantillon lithographié la résistivité de Hall à saturation descend brusquement avec l'augmentation de la température (l'échantillon intermédiaire $\text{Co}_{56}\text{Al}_{24}\text{O}_{20}$ dans l'étude de Sato [Sat98]) parfaitement en accord avec le comportement de la résistivité en fonction de la température.

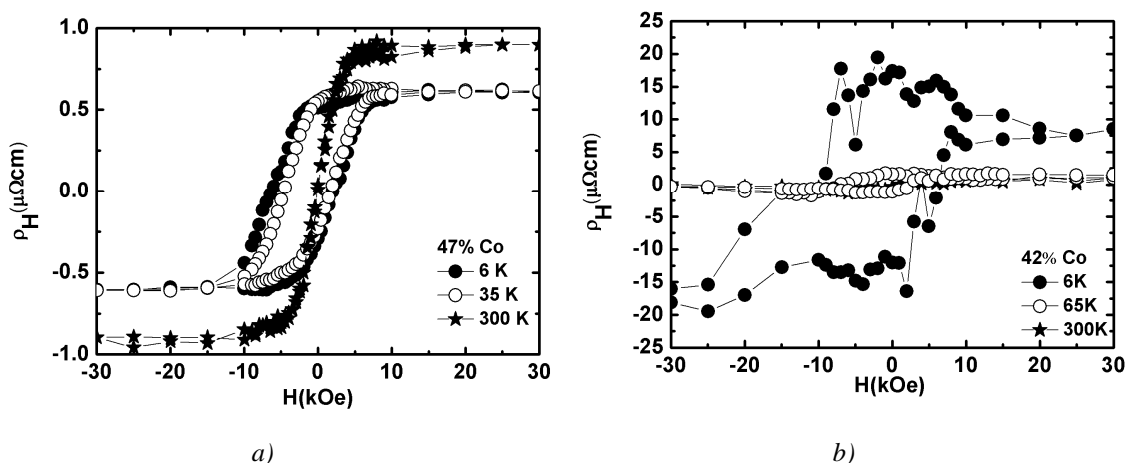


Fig. 3.33. Résistivité de Hall : a) pour l'échantillon 47% Co ; b) pour l'échantillon 42% Co.

On observe sur la figure 3.33 que la résistivité de Hall extraordinaire, positive, d'une fraction de $\mu\Omega.\text{cm}$ dans l'échantillon 47% Co, augmente de plus qu'un facteur 15 à 6 K pour l'échantillon lithographié 42% Co, lorsque le contenu en cobalt diminue. Le maximum d'effet Hall extraordinaire est observé près du seuil de coalescence, où la résistivité est caractérisée par une décroissance importante en fonction de la température. Une valeur de $0.5 \mu\Omega.\text{cm}$ pour la résistivité de Hall extraordinaire a été observée aussi dans une couche de 10 nm de cobalt polycristallin [Köt05] à 300 K. En comparant avec les valeurs de la résistivité de Hall

dans $\text{Co}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ [Den03], les valeurs de la résistivité de Hall mesurées dans nos échantillons sont plus faibles. On s'attendait à des résistivités de Hall faibles car les résistivités sont elles aussi faibles (voir la figure 3.1).

La résistivité de Hall à bas champ augmente avec une pente beaucoup plus prononcée que celle au-delà du champ de saturation de l'aimantation. R_0 est le coefficient de Hall ordinaire et R_s le coefficient de Hall extraordinaire, ou spontané, ou anormal, dû à l'aimantation (Fig. 3.34). À bas champ la résistivité de Hall est dominée par l'effet extraordinaire (il est dans bien des matériaux dix fois plus important), alors qu'au-delà de la saturation magnétique seule la contribution ordinaire est présente.

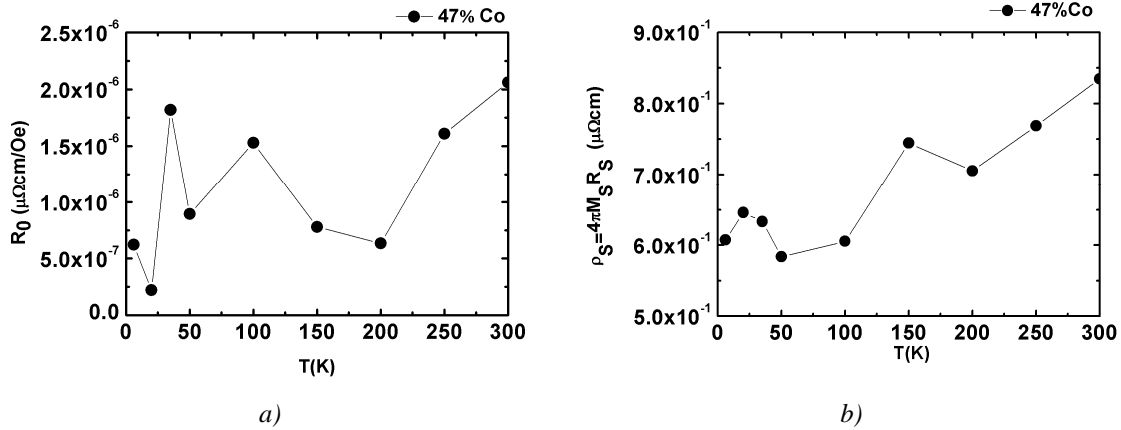


Fig. 3.34. Résistivité de Hall : a) ordinaire et b) extraordinaire en fonction de la température pour l'échantillon 47% Co.

L'effet Hall dans les systèmes granulaires est très sensible à la microstructure. On a comparé le cycle de Hall avec le cycle d'aimantation mesuré en perpendiculaire. Les deux cycles sont pratiquement identiques pour l'échantillon 47% Co à toutes les températures (Fig. 3.35a). Les mesures sur l'échantillon lithographié sont très bruyantes et nous n'avons pas réussi à les comparer avec les cycles d'aimantations mesurés en géométrie perpendiculaire.

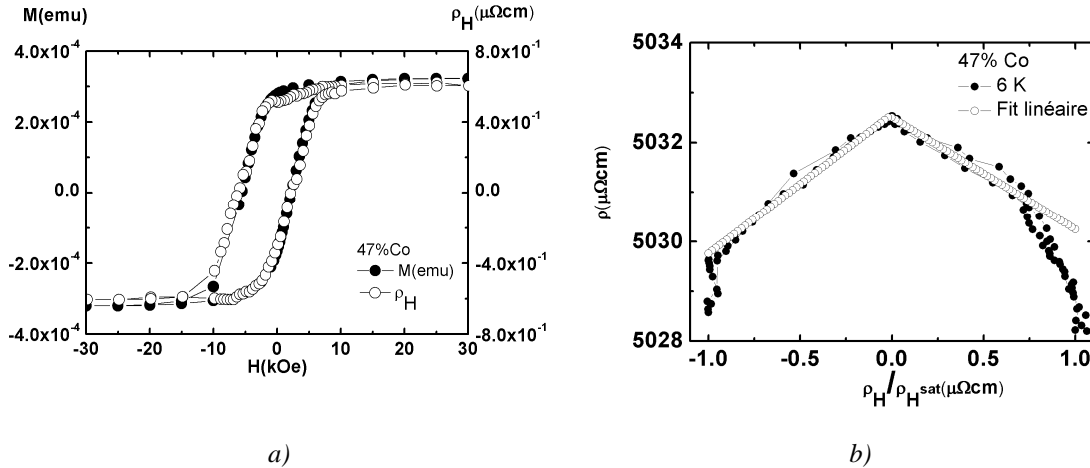


Fig. 3.35. a) Aimantation et résistivité de Hall en fonction du champ magnétique ; b) corrélation magnétique pour l'échantillon 47% Co.

En utilisant la résistivité de Hall et la résistivité mesurée en perpendiculaire on peut obtenir des informations sur les corrélations entre les moments magnétiques des agrégats. Dans les mesures de Hall on a soustrait la contribution de la magnétorésistance en perpendiculaire puis on a représenté la magnétorésistance en fonction de la résistivité de Hall (Fig. 3.35b). On constate qu'à basse température l'effet de la diffusion des spins à l'interface ferromagnétique-antiferromagnétique domine notre système, tandis qu'à la température ambiante l'effet de corrélation est plus fort.

En plus de la corrélation magnétique, une autre propriété magnétique caractérise les mesures de Hall : le traînage magnétique, qui a le même comportement que lors les mesures de magnétométrie.

L'interaction spin-orbite en présence d'un champ perpendiculaire entraîne deux modifications aux trajectoires des électrons qui sont à l'origine de l'effet Hall extraordinaire : le « skew scattering » et le « side-jump ». Dans notre cas il est très difficile d'établir lequel de ces deux mécanismes domine le système, du fait de la très faible variation de la résistivité.

4. Conclusions et perspectives

L'objectif principal de cette thèse a été la compréhension des caractéristiques des transports des systèmes granulaires cœur-coquille. Comme système on a choisi le couple cobalt/oxyde de cobalt. Il possède la propriété d'être aussi un couple ferromagnétique/antiferromagnétique. Ce choix a été influencé par les résultats de transport obtenus dans des couches minces ferromagnétiques/antiferromagnétiques (le couplage d'échange change de signe quand on injecte un courant fort, parallèle avec le plan de couches minces [Tan07]) et dans des systèmes granulaires (une magnétorésistance de 400% a été observée en injectant un fort courant et sous un fort champ magnétique [Che06]).

Le système étudié est formé par des agrégats de cobalt de 4 nm, produits par une source à pulvérisation magnétron et condensation en phase vapeur. Pour cette étude on a utilisé une nouvelle méthode pour obtenir les agrégats cœur-coquille : l'oxydation pendant le dépôt. Suite à l'oxydation pendant le dépôt les agrégats adoptent une géométrie en cœur-coquille avec un cœur icosaédrique et une coquille CoO de structure cfc. La caractérisation des agrégats a été faite par différentes méthodes, la magnétométrie à SQUID et diverses mesures de transport électronique.

D'un point de vue magnétique, le système présente plusieurs caractéristiques intéressantes : le superparamagnétisme modifié par l'interaction d'échange entre le cœur et la coquille et le traînage donné par une instabilité de la configuration magnétique obtenue lors du refroidissement sous champ et une aimantation à saturation plus élevée en champ positif.

Du point de vue du transport, la résistivité des alliages granulaires Co/CoO montre les caractéristiques d'un métal désordonné, résultant d'une percolation partielle des cœurs métalliques avec une résistivité de $\sim 10^4 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ donnée par l'oxyde. Bien que les différents modèles concernant la résistivité dans les systèmes granulaires existent, ils ne peuvent pas décrire toute la complexité de notre système. Pour cela, on prévoit le développement d'un modèle adapté à une topologie propice au système étudié.

Malgré les difficultés rencontrées (bruit de mesure, stabilité thermique) nous avons pu mesurer la magnétorésistance dans presque tous les échantillons étudiés. La magnétorésistance géante a une amplitude qui ne dépasse pas 0.1% dans tous les échantillons. Elle est influencée par la contribution de la magnétorésistance anisotropique et par une « structuration en couche », dépendante du matériau. La structuration correspond à une anisotropie de la forme du cœur ferromagnétique ou à la formation d'îlots de particules couplées dans le plan. Plus la résistance de l'échantillon est élevée plus le bruit de mesure est élevé et, en pratique, la mesure n'est pas possible dans les échantillons les plus oxydés. La perspective la plus prometteuse porte sur l'étude des échantillons les plus oxydés mais probablement dans des dispositifs à conduction perpendiculaire au plan, plus difficiles à réaliser mais qui permettraient d'obtenir des résultats très intéressants du point de vue du transport.

Pour injecter un courant fort dans le système on a fabriqué des pistes lithographiées dans le plan sur les échantillons étudiés. Au vu des résultats obtenus sur les pistes lithographiées on a conclu que notre système n'est pas le candidat parfait pour une étude de l'effet de spin torque car la magnétorésistance est trop faible.

L'influence des propriétés magnétiques sur les propriétés de transport est mise en évidence par les corrélations magnétiques. Utilisant les mesures magnétiques et les mesures de magnétorésistance nous avons obtenu des informations sur les corrélations magnétiques. Si à basse température l'effet de la diffusion des spins à l'interface ferromagnétique-antiferromagnétique est dominant, à température ambiante c'est l'effet de corrélation qui domine. De plus, après l'étude de l'effet Hall on a conclu qu'on peut remplacer le cycle d'aimantation magnétique par le cycle de Hall pour calculer les corrélations magnétiques.

Le système granulaire cœur-coquille (ferromagnétique-antiferromagnétique) Co/CoO est intéressant d'un point de vue magnétique. Du point de vue du transport, les résultats n'ont pas été à la hauteur de nos attentes. La conduction dans le plan dans une assemblée d'agrégats cœur-coquille n'est probablement pas optimale pour générer des magnétorésistances très élevées. Une configuration permettant une conduction tunnel à travers un agrégat unique pourrait donner des meilleurs résultats.

Bibliographie

- [Abe75] B. Abeles, P. Sheng, M. D. Coutts et Y. Arie, *Adv. Phys.* **24**, 407 (1975).
- [Abe76] B. Abeles, *Appl. Solid State* **6**, 1 (1976).
- [All03] P. Allia, M. Coisson, J. Moya, V. Selvaggini, P. Tiberto et F. Vinai, *Phys. Rev. B* **67**, 174412 (2003).
- [All97] P. Allia, P. Tiberto et F. Vinai, *J. Appl. Phys.* **81**, 4599 (1997).
- [Alt80] B. L. Altshuler, A. G. Aronov et P. A. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **44**, 1288 (1980).
- [And58] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **109**, 1492 (1958).
- [Aqu05] R. Aquino, J. Depeyrot, M. H Sousa, F. A. Tourinho, E. Dubois et R. Perzynski, *Phys. Rev. B* **72**, 184435 (2005).
- [Atk85] A. Atkinson, *Rev. Mod. Phys.* **57**, 437 (1985).
- [Bai88] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich et J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472 (1988).
- [Bar94] D. Barlett, F. Tsui, D. Glick, L. Lauhon, T. Mandrekar, C. Uher et R. Clarke, *Phys. Rev. B* **49**, 1521 (1994).
- [Ber70] L. Berger, *Phys. Rev. B* **2**, 4559 (1970) ; *Phys. Rev. B* **5**, 1862 (1972).
- [Ber84] G. Bergmann, *Phys. Rep.* **107**, 1 (1984).
- [Ber92] A. E. Berkowitz, J. R. Mitchell, M. J. Carey, A. P. Young, S. Zhang, F. E. Spada, F. T. Parker, A. Hutten et G. Thomas, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3745 (1992).
- [Ber92b] J. A. Bernard, A. Waknis, M. Tan, E. Haftek, M. R. Parker et M. L. Watson, *J. Magn. Magn. Mater.* **114**, L230 (1992).
- [Bia05] C. Biagini, T. Caneva, V. Tognetti et A. A. Varlamov, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 041102 (2005).
- [Bin04] C. Binek, *Phys. Rev. B* **70**, 014421 (2004).
- [Bla06] Y. M. Blanter, V. M. Vinokur et L. I. Glazman, *Phys. Rev. B* **73**, 165322 (2006).
- [Bos02] P. Bose, S. Bid, S. K. Pradhan, M. Pal et D. Chakravorty, *J. Alloys Comp.* **343**, 192 (2002).
- [Bra97] L. V. Bravina et E. E. Zabrodin, *Phys. Lett. A* **233**, 423 (1997).
- [Bro63] W. F. Brown, *Phys. Rev.* **130**, 1677 (1963).
- [Bru98] H. Brune, *Surf. Sci. Rep.* **31**, 125 (1998).
- [Cas82] G. R. Castro et J. Küppers, *Surface Sci.* **123**, 456 (1982).
- [Cha80] B. Chapman, « *Glow Discharge Processes* », Wiley-Interscience pub. (1980).
- [Che03] D. X. Chen et L. Pascual, *IEEE Trans. Mag.* **39**, 510 (2003).
- [Che06] T. Y. Chen, S. X. Huang, C. L. Chien et M. D. Stiles, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 207203 (2006).
- [Che94] J. P. Chen, C. M. Sorensen, K. J. Kabunde et G. C. Hadjipanayis, *J. Appl. Phys.* **76**, 10 (1994).
- [Cré01] A. Crépieux et P. Bruno, *Phys. Rev. B* **64**, 01416 (2001).
- [Cul72] B. D. Cullity, « *Introduction to magnetic materials* », ed. Adison-Wesley (1972).
- [Den03] J. C. Denardin, M. Knobel, X. X. Zhang et A. B. Pakhomov, *J. Magn. Magn. Mater.* **262**, 15 (2003).
- [Deu95] T. Deutsch, P. Bayle, F. Lançon et J. Thibaut, *J. Phys. Condens. Matter* **7**, 6407 (1995).
- [Dob05] A. N. Dobrynin, D. N. Ievlev, K. Temst, P. Lievens, J. Margueritat, J. Gonzalo, C. N. Afonso, S. Q. Zhou et A. Vantomme, E. Piscopiello et G. Van Tendeloo, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 012501 (2005).
- [Dri80] L. Van den Dries, C. Van Haesendonk et Y. Bruynseraede, *Phys. Rev. Lett.* **46**, 565 (1980).
- [Elp02] J. van Elp, J. L. Wieland, H. Eskes, P. Kuiper, G. A. Sawatzky, F. M. F. de Groot et T. S. Turner, *Phys. Rev. B* **44**, 6090 (1991).
- [Far57] M. Faraday, *Phil. Trans. R. Soc. London* **147**, 145 (1857).

- [Fen02] F. Fendrych, L. Kraus, O. Chayka, P. Lobotka, I. Vavra, J. Tous, V. Studnicka et Z. Frait, *Monatsh. Chem.* **133**, 773 (2002).
- [Fre90] P. P. Freitas, A. A. Gomes, T. R. McGuire et T. S. Plaskett, *J. Magn. Magn. Mater.* **83**, 113 (1990).
- [Ger02] A. Gerber, A. Milner, L. Goldshmit, M. Karpovski, B. Lemke, H.-U. Habermeier et A. Sulpice, *Phys. Rev. B* **65**, 054426 (2002).
- [Ger02] A. Gerber, A. Milner, M. Karposky, B. Lemke, H.-U. Habermeier, J. Tuailon-Combes, M. Négrier, O. Boisron, P. Mélinon, A. Perez, *J. Magn. Magn. Mater.* **242**, 90 (2002).
- [Ger04] A. Gerber, A. Milner, A. Finkler, M. Karpovski, J. Tuailon-Combes, O. Boisron, P. Mélinon et A. Perez, *Phys. Rev. B* **69**, 224403 (2004).
- [Ger97] A. Gerber, A. Milner, B. Groisman, M. Karpovsky, A. Gladkikh et A. Sulpice, *Phys. Rev. B* **55**, 6446 (1997).
- [Goo63] D. A. Goodings, *Phys. Rev.* **132**, 542 (1963).
- [Gre96] J. F. Gregg, W. Allen, K. Ounadjela, M. Viret, M. Hehn, S. M. Thompson et J. M. D. Coey, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1580 (1996).
- [Gru00] M. Gruyters et D. Riegel, *J. Appl. Phys.* **88**, 6610 (2000).
- [Gru88] P. Grünberg., R. Schreiber, Y. Pang, M. B. Brodsky et H. Sowers, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2442 (1986).
- [Gur81] M. Gurvitch, *Phys. Rev. B* **24**, 7404 (1981).
- [Gur93] B. A. Gurney, V. S. Speriosu, J. P. Nozières, H. Lefakis, D. R. Wilhoit et O. U. Need, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 4023 (1993).
- [Hab94] H. Haberland, M. Mail, M. Mossier, Y. Qiang, T. Reiners et Y. Thurner, *J. Vac. Sci. Technol. A* **12**, 2925 (1994).
- [Hee91] W. A. de Heer et P. Milani, *Z. Phys. D* **20**, 437 (1991).
- [Hel76] J. S. Helman et B. Abeles, *Phys. Rev. Lett.* **37**, 1429 (1976).
- [Hic95] B. J. Hickey, M. A. Howson, S. O. Musa et N. Wisser, *Phys. Rev. B* **51**, 667 (1995).
- [Hof04] A. Hoffmann, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 097203 (2004).
- [Hur72] C. M. Hurd, « *The Hall Effect in Metals and Alloys* », Plenum Press (1972).
- [Igl08] Ò. Iglesias, A. Labarta et X. Batlle, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **8**, 2761 (2008).
- [Ino66] S. Ino, *J. Phys. Soc. Jpn* **21**, 346 (1966).
- [Ino96] J. Inoue et S. Maekawa, *Phys. Rev. B* **53**, R11927 (1996).
- [Iof60] A. F. Ioffe et A. R. Regel, *Prog. Semicond.* **4**, 237 (1960).
- [Iss84] M. Isshiki, Y. Fukada et K. Igaki, *J. Phys. F: Met. Phys.* **14**, 3007 (1984).
- [Jul75] M. Jullière, *Phys. Letters* **54A**, 225 (1975).
- [Kit76] C. Kittel, « *Introduction to Solid State Physics* », John Wiley & Sons ed. (1976).
- [Kit97] O. Kitakami, H. Sato, Y. Shimada, F. Sato et M. Tanaka, *Phys. Rev. B* **56**, 13849 (1997).
- [Kna91] O. Knacke, O. Kubaschewski et K. Hesselmann, « *Thermochemical Prop. of Inorganic Substances* », 2nd edition, Springer (1991).
- [Köt05] J. Kötzler et W. Gil, *Phys. Rev. B* **72**, 060412 (2005).
- [Köt05] J. Kötzler et W. Gil, *Phys. Rev. B* **72**, 060412(R) (2005).
- [Kum10] H. Kumar, S. Ghosh, D. Bürger, S. Zhou, D. Kabiraj, D. K. Avasthi, R. Grötzschel et H. Schmidt, *J. Appl. Phys.* **107**, 113913 (2010).
- [Li97] X. G. Li, A. Chiba et S. Takahashi, *J. Magn. Magn. Mater.* **170**, 339 (1997).
- [Liu06] Y. Liu, D. J. Sellmyer, D. Shindo, « *Handbook of Advanced Magnetic Materials* », vol. I, Springer Science and Business Media Inc. (2006).
- [Mar96] B. Martínez, A. Roig, X. Obradors, E. Molins, A. Rouanet et C. Monty, *J. Appl. Phys.* **79**, 2580 (1996).
- [McA84] S. P. McAlister, A. D. Inglis et D. R. Kroeker, *J. Phys. C: Solid State* **17**, L751 (1984).
- [McE94] M. McElfresh, « *Fundamentals of Magnetism and Magnetic Measurements* », <http://www.qdusa.com/sitedocs/appNotes/mpms/FundPrimer.pdf> (1994).
- [McG75] T. R. McGuire et R. I. Potter, *IEEE Trans. Mag.* **11**, 1018 (1975).
- [Mei56] W. H. Meiklejohn et C. P. Bean, *Phys. Rev.* **102**, 1413 (1956).

- [Mon00] D. J. Monssma et S. S. P. Parkin, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 720 (2000).
- [Moo73] H. Mooij, *Phys. Status Solidi A* **17**, 521 (1973).
- [Mor03] R. Morel, A. Brenac, P. Bayle-Guillemaud, C. Portemont et F. La Rizza, *Eur. Phys. J. D* **24**, 287 (2003).
- [Mor04] R. Morel, A. Brenac et C. Portemont, *J. Appl. Phys.* **95**, 3757 (2004).
- [Mor07] R. Morel, A. Brenac, C. Portemont, T. Deutsch et L. Notin, *J. Magn. Magn. Mater.* **308**, 296 (2007).
- [Mot36] N. F. Mott, *Proc. Roy. Soc. A* **153**, 699 (1936).
- [Mot68] N. F. Mott, *J. Non-Cryst. Solids* **1**, 1 (1968).
- [Née49] L. Néel, *Ann. Géophys* **5**, 99 (1949).
- [Neu62] C. A. Neugebauer et M. B. Webb, *J. Appl. Phys.* **33**, 74 (1962).
- [Now02] U. Nowak et K. D. Usadel, J. Keller, P. Miltenyi, B. Beschoten et G. Guntherodt, *Phys. Rev. B* **66**, 014430 (2002).
- [Nun06] A. S. Núñez, R. A. Duine, P. Haney et A. H. MacDonald, *Phys. Rev. B* **73**, 214426 (2006).
- [Oer07] « Fundamentals of Vacuum Technology », Oerlikon-Leybold Vacuum, Köln (2007).
- [Obe59] P. Oberg et J. Lingensjo, *Rev. Sci. Instrum.* **30**, 1053 (1959).
- [Ohn97] M. Ohnuma, K. Hono, E. Abe et H. Onodera, *J. Appl. Phys.* **82**, 5646 (1997).
- [Pak95] A. B. Pakhomov, X. Yan et B. Zhao, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 3497 (1995).
- [Pap83] E. Papirer, P. Horny, H. Balard, R. Anthore, C. Petipas et A. Martinet, *J. Colloid. Int. Sci.* **94**, 207 (1983).
- [Par91] S. S. P. Parkin, Z. G. Li et D. J. Smith, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 2710 (1991).
- [Par93] S. S. P. Parkin, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1641 (1993).
- [Par97] F. Parent, J. Tuaille, L. B. Stern, V. Dupuis, B. Prevel, A. Perez, P. Mélinon, G. Guiraud, R. Morel, A. Barthélémy et A. Fert, *Phys. Rev. B* **55**, 3683 (1997).
- [Pau58] L. J. van der Pauw, *Philips Tech. Rev.* **20**, 220 (1958).
- [Pau89] D. W. Koon, *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 271 (1989).
- [Pen00] D. L. Peng, K. Sumiyama, T. Hihara, S. Y. Yamamuro et T. J. Konno, *Phys. Rev. B* **61**, 3103 (2000).
- [Pen99] D. L. Peng, K. Sumiyama, T. J. Konno, T. Hihara et S. Yamamuro, *Phys. Rev. B* **60**, 2093 (1999).
- [Pen99a] D. L. Peng, K. Sumiyama, S. Yamamuro, T. Hihara et T. J. Konno, *Phys. Status Solidi A* **172**, 209 (1999).
- [Pen99b] D. L. Peng, K. Sumiyama, T. Hihara et S. Yamamuro, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 3856 (1999).
- [Pen99c] D. L. Peng, K. Sumiyama, T. J. Konno, T. Hihara et S. Yamamuro, *Phys. Rev. B* **60**, 2093 (1999).
- [Pil97] M. P. Pileni, *Langmuir* **13**, 3266 (1997).
- [Por06] C. Portemont, Thèse UJF « Étude de l'anisotropie d'échange dans des agrégats de cobalt nanométriques » Grenoble (2006).
- [Por08] C. Portemont, R. Morel, W. Wernsdorfer, D. Mailly, A. Brenac et L. Notin, *Phys. Rev. B* **78**, 144415 (2008).
- [Que10] E. Quesnel, E. Pauliac-Vaujour et V. Muffato, *J. Appl. Phys.* **107**, 054309 (2010).
- [Rub94] M. Rubenstein, B. N. Das, N. C. Koon, D. B. Chrisey et J. Horwitz, *Phys. Rev. B* **50**, 3830 (1994).
- [San00] S. Sankar, A. E. Berkowitz, D. Dender, J. A. Borchers, R. W. Erwin, S. R. Kline, D. J. Smith, *J. Magn. Magn. Mater.* **221**, 1 (2000).
- [Sat80] K. Sattler, J. Muhlbach et E. Recknagel, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 821 (1980).
- [Sat98] H. Sato, Y. Kobayashi, K. Hashimoto, Y. Aoki, H. Sugawara, S. Mitani, H. Fujimori et S. Ohnuma, *J. Phys. Soc. Jpn* **67**, 2193 (1998).
- [Sau59] G. Sauerbrey, *Zeits. Phys.* **155**, 206 (1959).
- [She73] P. Sheng, B. Abeles et Y. Arie, *Phys. Rev. Lett.* **31**, 44 (1973).
- [She92] P. Sheng, *Phil. Mag. B* **65**, 357 (1992).
- [Sie90] H. R. Siekmann, C. Lüder, J. Faehrmann, H. O. Lutz et K. H. Meiwes-Broer, *Z. Phys. D* **20**, 417 (1991).

- [Sku03] V. Skumryev, S. Stoyanov, Y. Zhang, G. Hadjipanayis, D. Givord et J. Noguès, *Nature*, **423**, 850 (2003).
- [Sma83] R. E. Smalley, *Laser Chem.* **2**, 167 (1983).
- [Smi58] J. Smit, *Physica (Amsterdam)* **21**, 877 (1955) ; *Physica (Amsterdam)* **24**, 39 (1958).
- [Smo17] M. V. Smoluchowski, *Phys. Z.* **17**, 585 (1917).
- [Soc05] L. M. Socolovsky, C. L. P. Oliveira, J. C. Denardin, M. Knobel et I. L. Torriani, *Phys. Rev. B* **72**, 184423, (2005).
- [Sto07] O. V. Stognei, A. V. Sitnikov, Y. E. Kalinin, S. F. Avdeev et M. N. Kopytin, *Phys. Solid State* **49**, 164 (2007).
- [Sto48] E. C. Stoner, E. P. Wohlfarth, *Philos. Trans. Lond. Ser. A.* **240**, 599 (1948).
- [Sum05] K. Sumiyama, T. Hihara, D. L. Peng et R. Katoh, *Sci. and Tech. Adv. Mater.* **6**, 18 (2005).
- [Sum05] K. Sumiyama, T. Hihara, D. L. Peng et R. Katoh, *Sci. Tech. Adv. Mater.* **6**, 18 (2005).
- [Sun99] S. Sun et C. B. Murray, *J. Appl. Phys.* **85**, 4325 (1999).
- [Tan07] X. L. Tang, H. W. Zhang, H. Su, Z. Y. Zhong et Y. L. Jing, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 122504 (2007).
- [Tre99] E. du Trémollet de Lacheisserie, « Magnétisme, II Matériaux et applications », p. 443, Presses Universitaires de Grenoble (1999).
- [Tsu86] C. C. Tsui, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 1943 (1986).
- [Uhl97] D. R. Uhlmann, G. Teowee et J. Boulton, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **8**, 1083 (1997).
- [Val05] C. Valeriani, E. Sanz et D. Frenkel, *J. Chem. Phys.* **122**, 194501 (2005).
- [Ved97] A. V. Vedyayev, A. B. Granovskii et A. V. Kalitsov, *JETP* **85**, 1204 (1997).
- [Vil93] M. Villarica, M. J. Casey, J. Goodisman et J. Chaiken, *J. Chem. Phys.* **98**, 4610 (1993).
- [Vit98] L. Vitos, A. V. Ruban, H. L. Skriver et J. Kollár, *Surface Science* **411**, 186 (1998).
- [Wag78] C. N. J. Wagner, *J. Non-Cryst. Solids* **31**, 1 (1978).
- [Wan83] N. L. Wang, U. Kaiser, O. Ganschow, L. Wiedmann et A. Benninghoven, *Surf. Sci.* **124**, 51 (1983).
- [Wan94] J. Q. Wang et G. Xiao, *Phys. Rev. B* **50**, 3432 (1994).
- [Wei07] Z. Wei, A. Sharma, A. S. Nunez, P. M. Haney, R. A. Duine, J. Bass, A. H. MacDonald et M. Tsoi, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 116603 (2007).
- [Wer97] W. Wernsdorfer, E. Bonet Orozco, K. Hasselbach, A. Benoit, B. Barbara, N. Demoncy, A. Loiseau, H. Pascard, F. Maily, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1791 (1997).
- [Wil50] W. C. Wiley et I. H. McLaren, *Rev. Sci. Instrum.* **26**, 1150 (1950).
- [Wyc63a] R. W. G. Wyckoff, « *Crystal Structures 1* », 7, 2nd ed. Interscience Publishers, New York (1963).
- [Wyc63b] W. G. Wyckoff, « *Crystal Structures 1* », 85, 2nd ed. Interscience Publishers, New York (1963).
- [Xia92] J. Q. Xiao, J. S. Jiang et C. L. Chien, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3749 (1992).
- [Xio92] P. Xiong, G. Xiao, J. Q. Wang, J. Q. Xiao, J. S. Jiang et C. L. Chien, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 3220 (1992).
- [Yu95] R. H. Yu, X. X. Zhang, J. Tejada et J. Zhu, *Phys. Rev. B* **52**, R6987 (1995).
- [Zha91] S. Zhang et P. M. Levy, *J. Appl. Phys.* **69**, 4768 (1991).
- [Zha93] S. Zhang et P. M. Levy, *J. Appl. Phys.* **73**, 5315 (1993).

Annexes

Modèle de Allia

Les notes présentées ici reprennent et complètent en partie la description du modèle donné par Allia [All03].

Cette annexe développe les idées exposées dans le chapitre 1 consacré à l'effet des corrélations magnétiques sur la magnétorésistance.

Description phénoménologique des corrélations

Soient deux particules i et j d'aimantations identiques, repérées par la colatitude θ (mesurée par rapport à z , la direction d'application du champ) et l'angle azimutal φ , dans le plan xy . Dans l'approche considérée ici le paramètre central est la valeur moyenne de $\cos \theta_{ij}$, avec θ_{ij} l'angle entre les aimantations i et j . En supposant que la colatitude θ_i et l'azimut φ_i sont des variables indépendantes² on peut écrire³ pour la moyenne $\langle \cos \theta_{ij} \rangle$

$$\langle \cos \theta_{ij} \rangle = \langle \cos \theta_i \cos \theta_j \rangle + \langle \sin \theta_i \sin \theta_j \rangle \langle \cos(\varphi_i - \varphi_j) \rangle.$$

Dans le cas où les particules sont entièrement décorréliées, on a

$$\begin{aligned} \langle \cos(\varphi_i - \varphi_j) \rangle &= \langle \cos \varphi \rangle_0^\pi = 0, \\ \langle \cos \theta_i \cos \theta_j \rangle &= \langle \cos \theta_i \rangle \langle \cos \theta_j \rangle = \langle \cos \theta \rangle^2 = \langle u \rangle^2, \end{aligned}$$

avec $\langle u \rangle$ l'aimantation réduite.

Pour décrire de façon phénoménologique le cas où il y a corrélation entre les orientations des particules on fait l'hypothèse que cette corrélation est maximale lorsque la distance entre particules r_{ij} est faible et qu'elle décroît lorsque r_{ij} augmente. On introduit alors deux longueurs de corrélations R_θ et R_φ et on écrit

² Dans le cas de variables indépendantes on peut poser $\langle AB \rangle = \langle A \rangle \langle B \rangle$.

$$\begin{aligned} \cos \theta_{ij} &= \vec{m}_i \cdot \vec{m}_j \\ &= x_i x_j + y_i y_j + z_i z_j \\ &= \sin \theta_i \cos \varphi_i \sin \theta_j \cos \varphi_j + \sin \theta_i \sin \varphi_i \sin \theta_j \sin \varphi_j + \cos \theta_i \cos \theta_j, \\ &= \sin \theta_i \sin \theta_j (\cos \varphi_i \cos \varphi_j + \sin \varphi_i \sin \varphi_j) + \cos \theta_i \cos \theta_j, \\ &= \sin \theta_i \sin \theta_j (\cos(\varphi_i - \varphi_j)) + \cos \theta_i \cos \theta_j. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\langle \cos(\varphi_i - \varphi_j) \rangle &= \exp\left(\frac{-r_{ij}}{R_\varphi}\right), \\ \langle \cos \theta_i \cos \theta_j \rangle &= \left(\langle \cos^2 \theta \rangle - \langle \cos \theta \rangle^2\right) \exp\left(\frac{-r_{ij}}{R_\theta}\right) + \langle \cos \theta \rangle^2, \\ \langle \sin \theta_i \sin \theta_j \rangle &= \langle \sin^2 \theta \rangle \exp\left(\frac{-r_{ij}}{R_\theta}\right).\end{aligned}$$

Portant ces expressions dans la formule pour $\langle \cos \theta_{ij} \rangle$ on a

$$\langle \cos \theta_{ij} \rangle = \left(\langle \cos^2 \theta \rangle - \langle \cos \theta \rangle^2\right) \exp\left(\frac{-r_{ij}}{R_\theta}\right) + \langle \cos \theta \rangle^2 + \langle \sin^2 \theta \rangle \exp\left(\frac{-r_{ij}}{R_\theta}\right) \cdot \exp\left(\frac{-r_{ij}}{R_\varphi}\right).$$

Si de plus on fait l'hypothèse que $R_\theta = R_\varphi = R_m$

$$\begin{aligned}\langle \cos \theta_{ij} \rangle &= \left(\langle \cos^2 \theta \rangle - \langle \cos \theta \rangle^2\right) \exp\left(\frac{-\lambda}{R_m}\right) + \langle \cos \theta \rangle^2 + \langle \sin^2 \theta \rangle \exp\left(\frac{-2\lambda}{R_m}\right), \\ &= \langle u \rangle^2 + \left(\langle u^2 \rangle - \langle u \rangle^2\right) \exp\left(\frac{-\lambda}{R_m}\right) + \left(1 - \langle u^2 \rangle\right) \exp\left(\frac{-2\lambda}{R_m}\right).\end{aligned}$$

où on a introduit λ le libre parcours moyen électronique et posé $\langle \cos \theta \rangle = \langle u \rangle$, l'aimantation réduite. Les expressions précédentes sont simplifiées en substituant

$$\langle u^2 \rangle = \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \langle u \rangle^3.$$

Cette expression est démontrée en utilisant la méthode proposée par Zener pour le calcul d'une marche au hasard sur une sphère [C. Zener, Phys. Rev. 96, 1335 (1954)]. On remarquera cependant que la valeur maximale attendue pour $\langle u^2 \rangle$ vaut 1, quand tous les moments sont alignés. La valeur minimale est obtenue, avec des particules uniaxiales, en champ nul, quand les aimantations sont complètement désordonnées et orientées au hasard sur une demi-sphère. La valeur la moyenne calculée pour $\langle u^2 \rangle$ vaut alors 1/3. Même dans le cas où le modèle de marche au hasard ne serait pas le plus approprié, les valeurs limites sont raisonnables.

On peut alors écrire

$$\boxed{\langle \cos \theta_{ij} \rangle = \langle u \rangle^2 + \left(\frac{1}{3} - \langle u \rangle^2 + \frac{2}{3} \langle u \rangle^3\right) \exp\left(\frac{-\lambda}{R_m}\right) + \frac{2}{3} \left(1 - \langle u \rangle^3\right) \exp\left(\frac{-2\lambda}{R_m}\right)}.$$

Remarque sur les expressions phénoménologiques utilisées

Les expressions précédentes peuvent être justifiées en considérant la valeur limite des moyennes pour $r_{ij} \ll R_\theta, R_\varphi$ et $r_{ij} \gg R_\theta, R_\varphi$. Dans le cas où $r_{ij} \ll R_\theta, R_\varphi$ la corrélation est maximale et les angles sont les mêmes pour i et j . On aura alors

$$\begin{aligned}\langle \cos(\varphi_i - \varphi_j) \rangle &= \langle \cos(0) \rangle = 1, \\ \langle \cos \theta_i \cos \theta_j \rangle &= \langle \cos^2 \theta \rangle, \\ \langle \sin \theta_i \sin \theta_j \rangle &= \langle \sin^2 \theta \rangle,\end{aligned}$$

et

$$\langle \cos \theta_{ij} \rangle = \langle \cos^2 \theta \rangle + \langle \sin^2 \theta \rangle = 1.$$

Le fait d'obtenir une valeur constante, indépendante de l'aimantation réduite, signifie que dans ce cas il n'y aura pas de magnétorésistance.

Dans le cas où $r_{ij} \gg R_\theta, R_\varphi$ il n'y a plus de corrélation et les angles pour i et j sont des variables indépendantes. On aura alors

$$\begin{aligned}\langle \cos(\varphi_i - \varphi_j) \rangle &= 0, \\ \langle \cos \theta_i \cos \theta_j \rangle &= \langle \cos \theta \rangle^2, \\ \langle \sin \theta_i \sin \theta_j \rangle &= \langle \sin \theta \rangle^2,\end{aligned}$$

et, de là

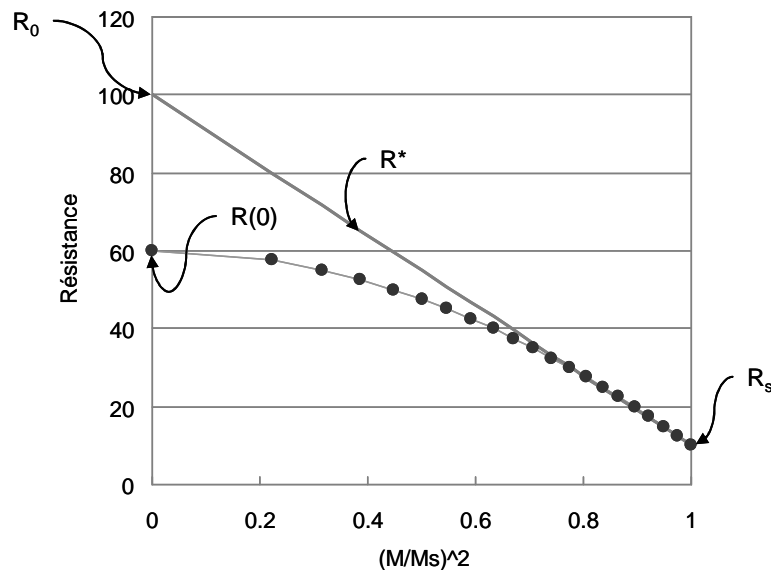
$$\langle \cos \theta_{ij} \rangle = m^2.$$

C'est là le résultat « classique », donnant lieu à une magnétorésistance parabolique telle qu'observée dans les systèmes non corrélés.

Analyse de la magnétorésistance

L'analyse des données procède par le tracé de R en fonction du carré de l'aimantation réduite, $\langle u \rangle^2 = (M / M_s)^2$. Dans un cas où il n'y a pas de corrélation entre les particules, on obtient une droite sur toute la gamme d'aimantations réduites. Dans le cas où il y a corrélation, la résistance « s'aplatit » à bas champ. On cherche alors la droite ajustant au mieux les données à haut champ ($\langle u \rangle^2 \approx 1$), droite notée

$$R^* = R_0 - \alpha \langle u \rangle^2.$$



Le modèle d'Allia permet de quantifier les corrélations entre particules en calculant, à partir de l'écart entre la résistance mesurée et la droite prévue par le modèle sans corrélations, un rayon de corrélation R_m . Pour le calcul on définit les variables intermédiaires suivantes

$$\begin{aligned} X &= \exp(-\lambda / R_m), \\ A &= \frac{2}{3}(1 - \langle u \rangle^3), \\ B &= \frac{1}{3} - \langle u \rangle^2 + \frac{2}{3}\langle u \rangle^3, \\ C &= \frac{(R^* - R)}{\alpha}, \end{aligned}$$

avec ici encore $\langle u \rangle$ l'aimantation réduite, R_m le rayon de corrélation moyen des aimantations et λ le libre parcours moyen électronique.

La valeur de X est donnée par la solution de l'équation quadratique

$$AX^2 + BX - C = 0.$$

Et, de là, le rayon de corrélation

$$R_m / \lambda = \frac{1}{\ln(1/X)}.$$

Posant encore $\alpha = R_0 - R_s$, on pourra aussi écrire

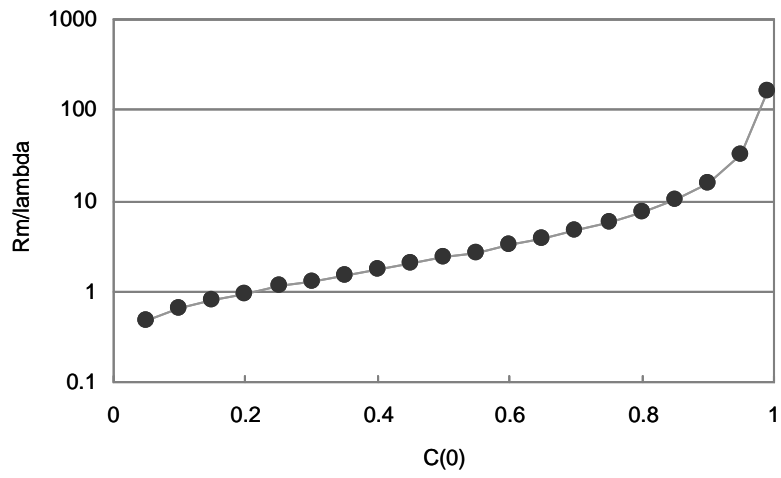
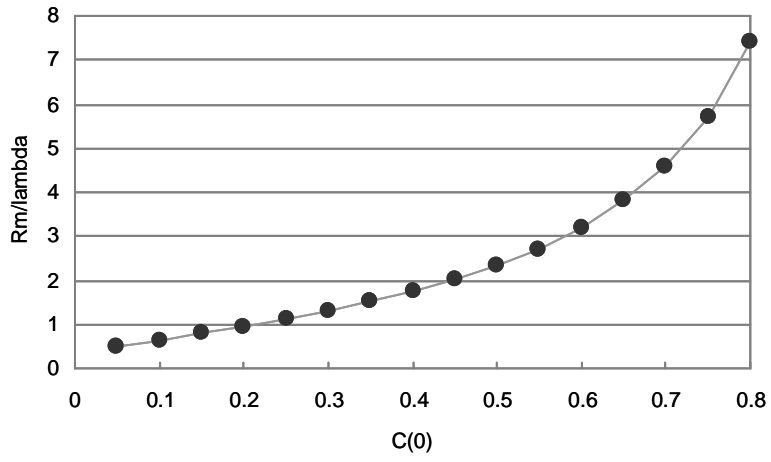
$$C = \frac{(R_0 - R)}{(R_0 - R_s)} - \langle u \rangle^2.$$

Les valeurs de $\langle u \rangle^2$ et $\langle u \rangle^3$ sont comprises entre 0 et 1. Sur cet intervalle A varie de 0.66 à 0 et B varie de 0.33 à 0.

La racine positive de l'équation quadratique pour X est

$$\begin{aligned} X &= -\frac{B}{2A} + \sqrt{\left(\frac{B}{2A}\right)^2 + \frac{C}{A}} \text{ pour } \langle u \rangle \neq 0, \\ X &= -0.25 + \sqrt{0.0625 + 1.5 \frac{R_0 - R(0)}{R_0 - R_s}} \text{ pour } \langle u \rangle = 0. \end{aligned}$$

La première équation permet de calculer le rayon de corrélation en fonction de l'aimantation réduite (ou du champ). La dernière formule est particulièrement intéressante puisque la corrélation est maximale pour $\langle u \rangle^2 = 0$. La corrélation en fonction de $C(0) = (R_0 - R(0))/(R_0 - R_s)$ est tracée sur les graphiques suivants.



Magnétisme et propriétés de transport de couches d'agrégats cœur-coquille Co/CoO

Résumé :

Cette étude porte sur l'association des propriétés magnétiques et de transport dans des systèmes granulaires magnétiques constitués de couches minces d'agrégats nanométriques de structure cœur-coquille. La structure choisie comprend un cœur de cobalt et une coquille d'oxyde de cobalt CoO. Les agrégats de cobalt de diamètre 4 à 5 nm sont produits par une source à pulvérisation magnétron et condensation en phase vapeur. Les agrégats sont oxydés par introduction calibrée d'oxygène dans la chambre de dépôt, ce qui donne différents niveaux d'oxydation : de 33% à 95% de CoO. La quantité d'agrégats et leur distribution de taille sont mesurées in situ avant le dépôt par une microbalance à quartz et un spectromètre à temps vol. Ex situ les couches sont ensuite analysées par la magnétométrie à SQUID et des mesures de transport.

Plusieurs caractéristiques des échantillons sont obtenues par les mesures magnétiques : l'augmentation du champ coercitif et le décalage du cycle d'hystérésis qui sont dus au couplage d'échange ferromagnétique-antiferromagnétique ; les effets thermiques de type superparamagnétisme dans les systèmes les plus oxydés ; l'effet de traînage enfin qui se manifeste par la diminution du décalage d'échange et du champ coercitif après plusieurs mesures successives.

Les propriétés de transport du système sont mises en évidence par l'étude de la résistivité, de la magnétorésistance et de la résistance de Hall en fonction de la température. Pour les échantillons les moins oxydés la résistivité varie peu avec la température et présente un minimum vers 40 à 60 K, comportement caractéristique du régime intermédiaire entre un régime métallique et un régime diélectrique. La magnétorésistance est faible et varie peu avec la température ; son amplitude ne dépasse pas 0.1%. La résistivité de Hall extraordinaire est positive à toutes les températures.

L'association des mesures magnétiques et de transport permet de sonder les corrélations magnétiques à l'échelle du libre parcours moyen électronique, de même que la contribution des spins de surface à la conduction. Dans les échantillons étudiés il n'apparaît pas de corrélation à basse température et une faible corrélation à température ambiante, sur des distances de l'ordre du libre parcours moyen, de l'ordre de quelques nanomètres. D'autre part la lente saturation à haut champ de la magnétorésistance indique une contribution prépondérante de spins libres, présents à la surface des agrégats et partiellement ancrés à l'oxyde.

Magnetism and transport properties of Co-CoO core-shell clusters thin films

Abstract:

This study examines the association of magnetic and transport properties in magnetic granular systems composed of thin layers of nanometric core-shell clusters. The structure includes a cobalt core surrounded with a shell of cobalt oxide CoO. The cobalt clusters of diameter 4 to 5 nm are produced by a magnetron sputtering and vapor phase condensation source. Clusters are oxidized by a calibrated introduction of oxygen into the deposition chamber, leading to different levels of oxidation from 33% to 95% CoO. The amount of clusters and their size distribution are measured in situ prior to the deposition with a quartz microbalance and a time of flight spectrometer. Layers are then ex situ analyzed by SQUID magnetometry and transport measurements.

Several characteristics of the samples are obtained by magnetic measurements: the increase of the coercive field and the shift of the hysteresis loop, due to ferromagnetic-antiferromagnetic exchange coupling; thermal effects like superparamagnetism in the most oxidized system; finally the training effect manifested by the lowering of exchange bias and coercive field after successive measurement cycles.

The transport properties of the system are studied by measuring the resistivity, the magnetoresistance and the Hall resistance depending on the temperature. For the less oxidized samples the resistivity presents a minimum around 40-60 K and a small temperature variation, a characteristic feature of the intermediate regime between metallic and insulating regimes. The magnetoresistance is low with a low temperature variation; its amplitude does not exceed 0.1%. The extraordinary Hall resistivity is positive at all temperatures.

The combination of magnetic and transport measurements can probe the magnetic correlations in the range of the electronic mean free path, as well as the contribution of surface spins to the conduction. In the studied samples no correlation was observed at low temperature and at room temperature only a small correlation over distances of the order of the mean free path, in the nanometer range. On the other hand the slow high field saturation of the magnetoresistance indicates a dominant contribution of loose spins.

Mots-clés : magnétisme, propriétés de transport, agrégats cœur-coquille

Keywords: magnetism, transport properties, core-shell clusters